

DE4231324

Publication Title:

Light-sensitive composition

Abstract:

The present invention provides a light-sensitive composition comprising specific photo-crosslinkable polymer compounds. The light-sensitive composition of the present invention exhibits excellent wear resistance when it is photo-hardened, and hence it can give lithographic printing plates capable of producing a lot of printed matter in good quality when it is used for presensitized plates for use in making lithographic printing plates.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 42 31 324 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
G 03 F 7/004
G 03 F 7/038

DE 42 31 324 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 42 31 324.4
⑯ Anmeldetag: 18. 9. 92
⑯ Offenlegungstag: 1. 4. 93

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
20.09.91 JP P 242027/91 20.09.91 JP P 242097/91

⑯ Erfinder:
Aoshima, Keitaro; Miyake, Hideo, Shizuoka, JP

⑯ Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

⑯ Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑯ Lichtempfindliche Zusammensetzung

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die spezifische photovernetzbare Polymerverbindungen enthält.
Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung weist im photogehärteten Zustand eine ausgezeichnete Abnutzungsbeständigkeit (Haltbarkeit bzw. Lebensdauer) auf und kann daher lithographische Druckplatten ergeben, die eine Menge von Drucksachen in guter Qualität erzeugen können, wenn sie für vorsensibilisierte Platten verwendet wird, die zur Herstellung von lithographischen Druckplatten eingesetzt werden.

DE 42 31 324 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die für die Herstellung einer vorsensibilisierten Platte geeignet ist, die verwendet werden kann zur Herstellung von lithographischen Druckplatten (nachstehend als "PS-Platte(n)" bezeichnet), IC-Stromkreisen (Schaltungen), Photomasken od. dgl., und sie betrifft insbesondere eine negativ arbeitende lichtempfindliche Zusammensetzung, die eine photovernetzbare (durch Licht vernetzbare) Polymerverbindung enthält, die eine ausgezeichnete Abnutzungsbeständigkeit (Haltbarkeit bzw. Lebensdauer) aufweist, wenn sie photogehärtet ist.

Photovernetzbare Materialien, die durch eine Additionszyklisierungsreaktion vernetzen, sind allgemein bekannt und sie werden in großem Umfange als Hauptkomponente einer lichtempfindlichen Zusammensetzung verwendet, die beispielsweise für die Herstellung von PS-Platten eingesetzt wird. Zu verwendbaren Beispielen für diese Art von photovernetzbaren Verbindungen gehören Polymerverbindungen mit Maleimido-Gruppen in ihren Seitenketten und Polymerverbindungen mit photodimerisierbaren ungesättigten Doppelbindungen benachbart zu aromatischen Ringen, wie z. B. solche mit Cinnamyl-Gruppen, Cinnamyliden-Gruppen, Chalcon-Gruppen u. dgl.

Negativ arbeitende PS-Platten, in denen solche photovernetzbaren Polymerverbindungen verwendet werden, können in zwei Typen eingeteilt werden, d. h. in PS-Platten vom Alkali-entwickelbaren Typ, deren unbelichtete Teile mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler entfernt (oder entwickelt) werden, und PS-Platten vom Lösungsmittel-entwickelbaren Typ, deren unbelichtete Teile mit einem Entwickler vom organischen Lösungsmittel-Typ entfernt (oder entwickelt) werden, wobei es von den Eigenschaften der darin verwendeten photovernetzbaren Polymerverbindungen abhängt, zu welchem Typ die PS-Platten gehören. In jüngster Zeit hat der zuerst genannte Typ das Hauptinteresse gefunden vom Gesichtspunkt der Sicherheit der Handhabung und der Gesundheit der Operatoren aus betrachtet.

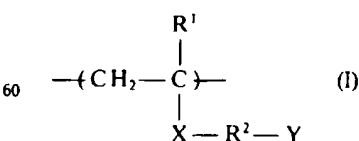
Als Verfahren, um die photovernetzbaren Polymerverbindungen alkalilöslich zu machen, sind bereits bekannt ein Verfahren, bei dem die Polymerverbindungen hergestellt werden durch Copolymerisieren von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, die photovernetzbare Gruppe und polymerisierbare ungesättigte Bindungen aufweisen, mit Methacrylsäure oder Acrylsäure, wie beispielsweise in der ungeprüften japanischen Patentpublikation (nachstehend abgekürzt als "J. P. KOKAI" bezeichnet) Nr. Sho 52-988 (= Patent Nr. 40 79 041) und in der japanischen Patentpublikation für Einspruchszwecke (nachstehend als "J. P. KOKOKU" bezeichnet) Nr. Sho 49-28 122 (= US-Patent Nr. 42 97 470) beschrieben, ein Verfahren, bei dem die Polymerverbindungen hergestellt werden durch Copolymerisieren von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, die photovernetzbare Gruppen und polymerisierbare ungesättigte Bindungen aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid und Hydrolysieren der resultierenden Verbindungen, wie beispielsweise in J. P. KOKOKU Nr. Sho 57-56 485 beschrieben, ein Verfahren, bei dem polymere Carbonsäuren hergestellt werden aus Polymerverbindungen, die Carbonsäureanhydrid-Reste enthalten, während gleichzeitig durch eine Polymerreaktion photovernetzbare Gruppen eingeführt werden, wie beispielsweise in J. P. KOKAI Nr. Sho 59- 2 18 440 beschrieben, ein Verfahren, bei dem photovernetzbare Gruppen durch eine Polymerreaktion in Polyacrylsäuren eingeführt werden, wie beispielsweise in J. P. KOKAI Nr. Sho 48-74 594 beschrieben, u. dgl.

Lichtempfindliche Zusammensetzungen, welche die vorstehend beschriebenen photovernetzbaren Polymerverbindungen enthalten, haben jedoch den Nachteil, daß sie eine geringe Abnutzungsbeständigkeit (Lebensdauer bzw. Haltbarkeit) aufweisen, wenn sie photogehärtet werden, und daß sie daher keine ausreichende Druckhaltbarkeit (Drucklebensdauer) aufweisen können, wenn sie in lithographischen Druckplatten verwendet werden.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine negativ arbeitende lichtempfindliche Zusammensetzung zu schaffen, die eine photovernetzbare Polymerverbindung enthält, die im photogehärteten Zustand eine ausgezeichnete Abnutzungsbeständigkeit (Haltbarkeit bzw. Lebensdauer) aufweist und lithographische Druckplatten mit einer hohen Druckhaltbarkeit ergeben kann, wenn sie in lichtempfindlichen Schichten von PS-Platten verwendet wird.

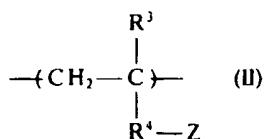
Es wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um das obengenannte erfindungsgemäße Ziel zu erreichen und dabei wurde gefunden, daß das Ziel auf wirksame Weise erreicht werden kann durch eine neue lichtempfindliche Zusammensetzung, die eine spezifische Polymerverbindung enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die eine photovernetzbare Polymerverbindung enthält, in der die photovernetzbare Polymerverbindung Struktureinheiten der nachstehend angegebenen Formel enthielt (I) in einer Menge von nicht weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photovernetzbaren Polymerverbindung:



worin bedeuten:
 65 R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;
 X eine Einfachbindung, eine Esterbindung oder eine Amidbindung;
 R² eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die aus zwei oder mehr Arten von Atomen besteht, die aus der Gruppe C, H, N, O und S ausgewählt werden; und

Y eine Polymergruppe mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von nicht weniger als 500, die Struktureinheiten der folgenden Formel (II) in einer Menge von nicht weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gruppe Y, enthält:

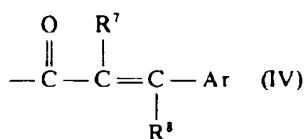
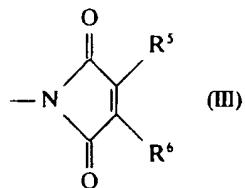


worin bedeuten:

R³ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;

R⁴ eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die aus zwei oder mehr Arten von Atomen besteht, die aus der Gruppe C, H, N, O und S ausgewählt werden; und

Z eine funktionelle Gruppe, dargestellt durch die folgende Formel (III) oder (IV)



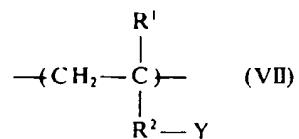
worin bedeuten:

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei R⁵ und R⁶ auch miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines 5- oder 6gliedrigen cyclischen Ringes;

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; und

Ar eine gegebenenfalls substituierte aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die eine photovernetzbare Polymerverbindung enthält, in der die photovernetzbare Polymerverbindung aufweist Struktureinheiten der folgenden Formel (VII):



worin bedeuten:

R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;

R² eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die aus zwei oder mehr Arten von Atomen bestehen, die aus der Gruppe C, H, N, O und S ausgewählt werden; und

Z eine funktionelle Gruppe der folgenden Formel (III) oder (IV):

50

10

15

20

25

30

35

40

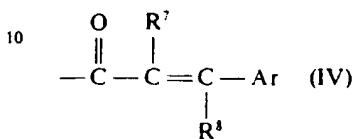
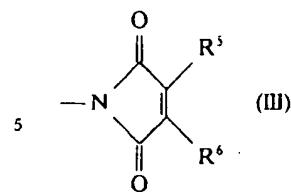
45

50

55

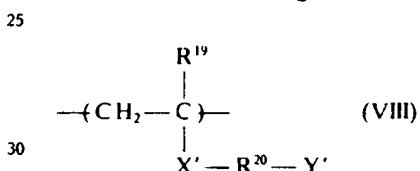
60

65



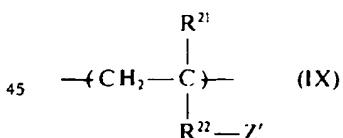
15 worin bedeuten:
 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei R⁵ und R⁶ auch miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines 5- oder 6gliedrigen cyclischen Ringes;

20 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe oder eine Alkylgruppe mit bis 12 Kohlenstoffatomen; und
 Ar eine gegebenenfalls substituierte aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; und
 Struktureinheiten der folgenden Formel (VIII):



30 worin bedeuten:
 R¹⁹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;

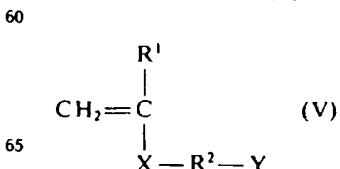
35 X' eine Einfachbindung, eine Esterbindung oder eine Amidbindung;
 R¹⁰ eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die besteht aus zwei oder mehr Arten von Atomen, die ausgewählt werden aus der Gruppe C, H, N, O und S;
 Y' eine Polymergruppe mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von nicht weniger als 500, die Struktureinheiten der nachstehend angegebenen Formel (IX) in einer Menge von nicht weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gruppe Y', aufweist:



50 worin bedeuten:
 R²¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;

55 R²² eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die besteht aus zwei oder mehr Arten von Atomen, die ausgewählt werden aus der Gruppe C, H, N, O und S; und
 Z' — COOH, — P(OH)(OR¹⁵), — PO(OH)(OR¹⁶), — SO₃H oder — CONHSO₂R¹⁷, worin R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und R¹⁷ für eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen stehen.

Die erfindungsgemäß verwendete photovernetzbare Polymerverbindung, die Einheiten der Formel (I) aufweist, wird erhalten durch radikalische (Co)Polymerisation von Makromeren (makromolekularen Monomeren) der folgenden Formel (V):



worin R¹, R², X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Das erfindungsgemäße Makromere kann nach einem konventionellen Verfahren hergestellt werden. Es kann beispielsweise hergestellt werden durch radikalische Polymerisation, d. h. es kann hergestellt werden durch Umsetzung von Oligomeren mit einer endständigen reaktionsfähigen Gruppe, die erhalten wird durch radikalische Polymerisation unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators und/oder eines Kettenübertragungsmittels, das reaktionsfähige Gruppen, wie z. B. Carboxyl-, Halogenacyl-, Hydroxyl-, Amino-, Halogen- und Epoxygruppen enthält, mit verschiedenen Verbindungen.

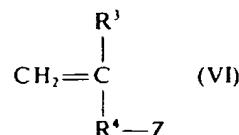
Das Makromonomere kann insbesondere nach den Verfahren hergestellt werden, wie sie von P. Dreyfuss und R. P. Quirk in "Encycl. Polym. Sci. Eng.", Band 7, 551 (1987); von P. F. Rempp und E. Franta in "Adv. Polym. Sci.", Band 58, 1 (1984); von Y. Kawakami in "Kagaku Kogyo (Chemical Industry)", Band 38, 56 (1987); von Y. Yamashita in "Kobunshi (Macromolecule)", Band 31, 988 (1982); von S. Kobayashi in "Kobunshi (Macromolecule)", Band 30, 625 (1981); von K. Ito in "Kobunshi Kako (Processing of Polymer Material)", Band 35, 262 (1986), und von T. Azuma und T. Tsuda in "Kino Zairyo (Functional Material)", 10, 5 (1987), und in der darin zitierten Literatur und in den darin zitierten Patentdokumenten beschrieben sind, auf deren Gesamtoffenbarungen hier Bezug genommen wird.

Zu bevorzugten Beispielen für das bei der Synthese des Makromers verwendete Kettenübertragungsmittel gehören Mercaptoverbindungen mit den obengenannten reaktionsfähigen Gruppen, wie z. B. Thioglycolsäure, Thioapfelsäure, Thiosalicylsäure, 2-Mercaptopropionsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 3-Mercaptobuttersäure, N-(2-Mercaptopropionyl)glycin, 2-Mercaptonicotinsäure, 3-[N-(2-Mercaptoethyl)carbamoyl]propionsäure, 3-[N-(2-Mercaptoethyl)amino]propionsäure, N-(3-Mercaptopropionyl)alanin, 2-Mercaptoethansulfonsäure, 3-Mercaptopropansulfonsäure, 4-Mercaptobutansulfonsäure, 2-Mercaptoethanol, 3-Mercapto-1,2-propandiol, 1-Mercapto-2-propanol, 3-Mercapto-2-butanol, Mercaptophenol, 2-Mercaptoethylamin, 2-Mercaptoimidazol und 2-Mercapto-3-pyridinol, Disulfidverbindungen, welche die oxidierten Verbindungen der obengenannten Mercaptoverbindungen sind, und jodierte Alkylverbindungen, wie z. B. Jodessigsäure, Jodpropionsäure, 2-Jodethanol, 2-Jodethansulfonsäure und 3-Jodpropansulfonsäure. Unter diesen Verbindungen sind die Mercaptoverbindungen besonders bevorzugt.

Zu bevorzugten Beispielen für den Polymerisationsinitiator mit der spezifischen reaktionsfähigen Gruppe gehören 2,2'-Azobis(2-cyanopropanol), 2,2'-Azobis(2-cyanopentanol), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäurechlorid), 2,2'-Azobis[2-(5-methyl-2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis[2-(3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis[2-[1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolin-2-yl]propan], 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] und die Derivate davon.

Diese Kettenübertragungsmittel und die Polymerisationsinitiatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, verwendet.

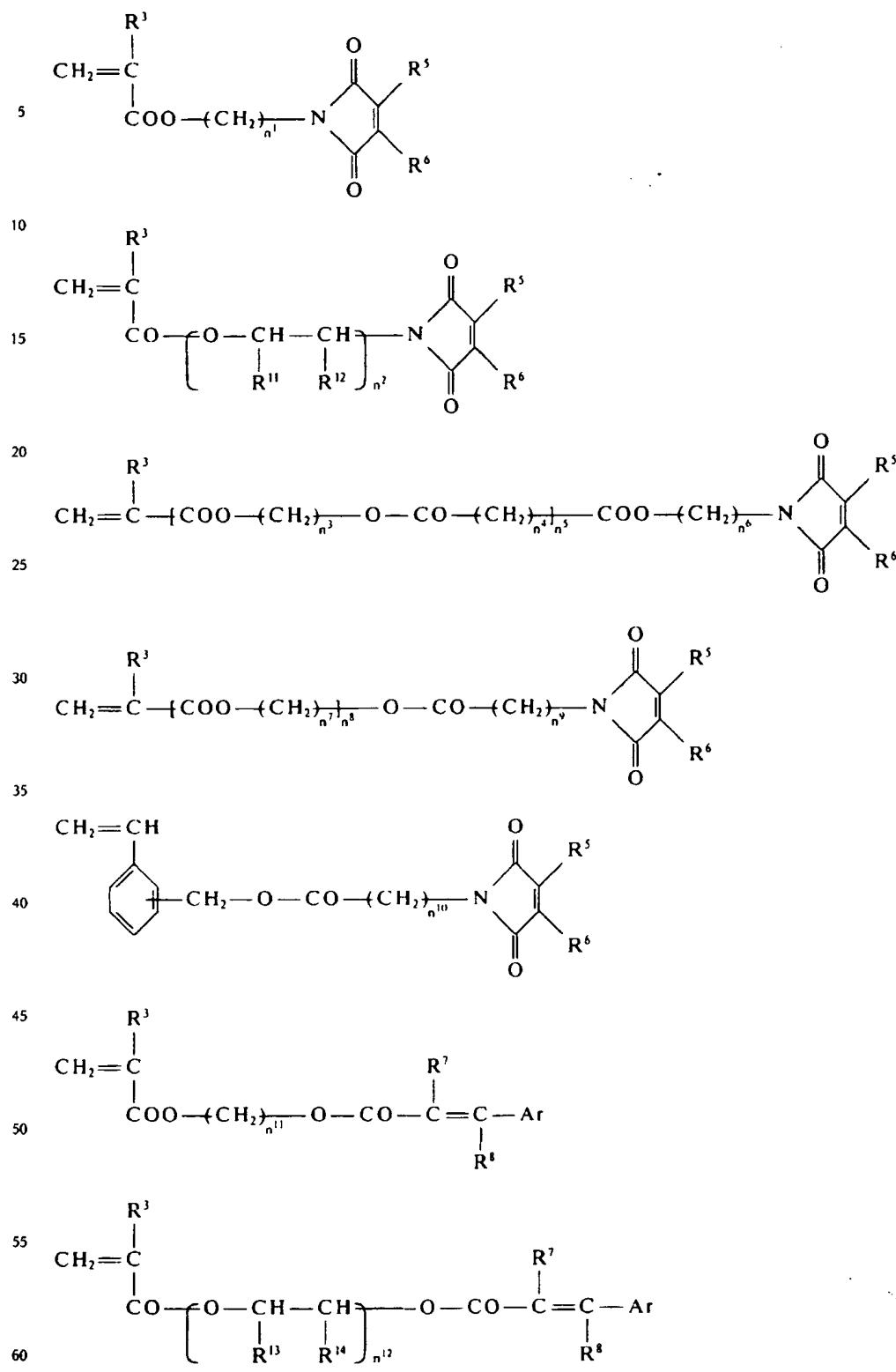
Bevorzugte Beispiele für das polymerisierbare Monomere, das zur Herstellung der Makromeren der Formel (V) verwendet wird, sind solche Monomere der folgenden allgemeinen Formel (VI):

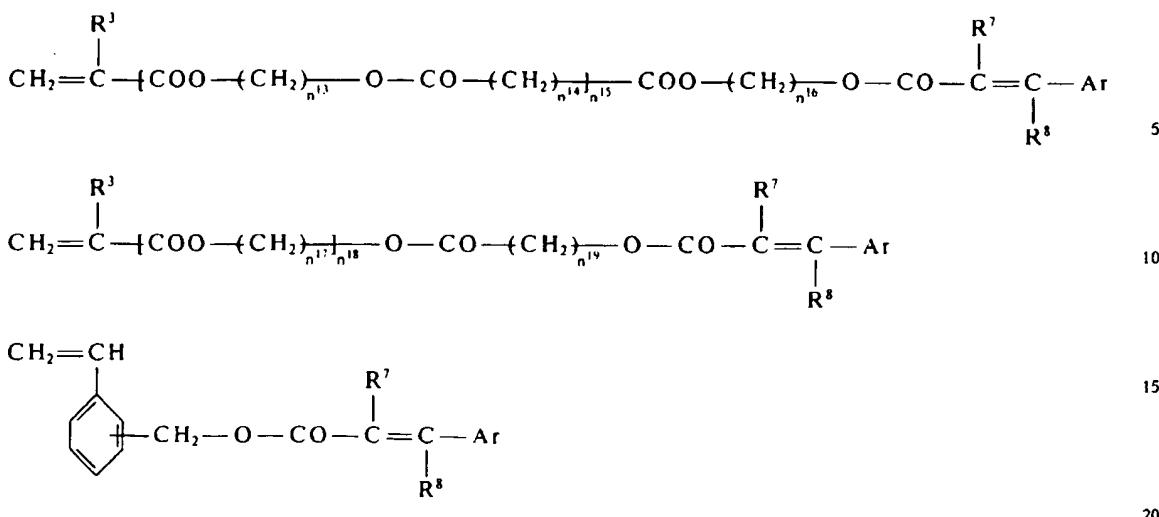


worin R³, R⁴ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Diese Verbindungen der Formel (VI) sind in verschiedenen Patentdokumenten, beispielsweise in den US-Patenten Nr. 42 97 470 und 40 79 041, in J. P. KOKOKU Nr. Sho 55-12 042 und Sho 51-37 637, in J. P. KOKAI Nr. Sho 50-24 384, Sho 62-2 84 350 und Sho 51-1 25 474 beschrieben.

Unter diesen sind die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Verbindungen die folgenden Verbindungen:





In den obigen Formeln haben R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und Ar die oben angegebenen Bedeutungen. R⁵ und R⁶ stehen vorzugsweise für ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methylgruppen. R⁷ und R⁸ stehen vorzugsweise für Wasserstoffatome und Ar steht vorzugsweise für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe. R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und n¹ bis n¹⁹ stehen jeweils für eine natürliche Zahl, vorzugsweise für eine natürliche Zahl von 1 bis 12.

Obgleich die Struktureinheit der Formel (I) vollständig bestehen kann aus einer Art der Einheit der Formel (II), kann sie auch zwei oder mehr Arten der Einheit der Formel (II) enthalten. In einem solchen Falle kann das Makromer hergestellt werden unter Verwendung von zwei oder mehr Arten der Monomeren der Formel (VI).

Außerdem kann die Struktureinheit der Formel (I) andere Struktureinheiten als solche der Formel (II) enthalten. In einem solchen Falle kann das Makromer hergestellt werden unter Verwendung der Monomeren der Formel (VI) und anderer polymerisierbarer Monomeren.

Zu Beispielen für diese polymerisierbaren Monomeren gehören Verbindungen mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung, z. B. solche, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Acrylaten, Acrylamiden, Methacrylaten, Methacrylamiden, Allylverbindungen, Vinyläthern, Vinylestern, Styrolen und Crotonaten. Insbesondere können genannt werden Acrylate, wie z. B. Alkylacrylate (mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Amylacrylat, Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, t-Octylacrylat, Chlороethylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2,2-Dimethylhydroxypropylacrylat, 5-Hydroxypentylacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat, Pentaerythritmonoacrylat, Glycidylacrylat, Benzylacrylat, Methoxybenzylacrylat, Furfurylacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat, und Arylacrylate, wie z. B. Phenylacrylat; Methacrylate, wie z. B. Alkylmethacrylate (mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen), wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Amylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Chlorobenzylmethacrylat, Octylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 5-Hydroxypentylmethacrylat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropylmethacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat, Pentaerythritmonoacrylat, Glycidylmethacrylat, Furfurylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylmethacrylat, und Arylmethacrylate, wie z. B. Phenylmethacrylat, Kresylmethacrylat und Naphthylmethacrylat; Acrylamide, wie z. B. Acrylamid, N-Alkylacrylamide (deren Alkylgruppe eine solche mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, t-Butyl, Heptyl, Octyl, Cyclohexyl, Hydroxyethyl und Benzyl), N-Arylacrylamide (zu Beispielen für die Arylgruppen gehören Phenyl, Toluyl, Nitrophenyl, Naphthyl, Hydroxyphenyl und Sulfamoylphenyl), N,N-Dialkylacrylamide (Beispiele für die Alkylgruppe sind solche mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Ethyl, Butyl, Isobutyl, Ethylhexyl und Cyclohexyl), N,N-Diarylacrylamide (zu Beispielen für die Arylgruppen gehört Phenyl), N-Methyl-N-phenylacrylamid, N-Hydroxyethyl-N-methylacrylamid und N-(2-Acetamido)ethyl-N-acetylacrylamid; Methacrylamide, wie z. B. Methacrylamid, N-Alkylmethacrylamide (Beispiele für ihre Alkylgruppe sind solche mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, t-Butyl, Ethylhexyl, Hydroxyethyl und Cyclohexyl), N-Arylmethacrylamide (zu Beispielen für ihre Arylgruppe gehören Phenyl, Hydroxyphenyl und Sulfamoylphenyl), N,N-Dialkylmethacrylamide (zu Beispielen für die Alkylgruppe gehören Ethyl, Propyl und Butyl), N,N-Diarylmethacrylamide (zu Beispielen für ihre Arylgruppe gehört Phenyl), N-Hydroxyethyl-N-methylmethacrylamid, N-Methyl-N-phenylmethacrylamid und N-Ethyl-N-phenylmethacrylamid; Allylverbindungen, wie Allylester, z. B. Allylacetat, Allylcaproat, Allylcaprylat, Allyllaurat, Allylpalmitat, Allylstearat, Allylbenzoat, Allylacetooacetat und Allyllactat und Allyloxyethanol; Vinyläther, wie Alkylvinyläther, z. B. Hexylvinyläther, Octylvinyläther, Decylvinyläther, Ethylhexylvinyläther, Methoxyethylvinyläther, Ethoxyethylvinyläther, Chlороethylvinyläther, 1-Methyl-2,2-dimethylpropylvinyläther, 2-Ethylbutylvinyläther, Hydroxyethylvinyläther, Diethylenglycolvinyläther, Dimethylaminoethylvinyläther, Diethylaminoethylvinyläther, Butylaminoethylvinyläther, Benzylvinyläther und Tetrahydrofurfurylvinyläther; Vinyläther, wie z. B. Vinylphenyläther, Vinyltolyläther, Vinylchlorophenyläther, Vinyl-2,4-Dichlorophenyläther, Vinylnaphthyläther und Vinylanthranyläther; Vinylester, wie z. B. Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinyltrime-thylacetat, Vinyldiethylacetat, Vinylvalerat, Vinylcaproat, Vinylchloroacetat, Vinyl dichloroacetat, Vinylmethoxy-

acetat, Vinylbutoxyacetat, Vinylphenylacetat, Vinylacetacetat, Vinyllactat, Vinyl- β -phenylbutylat, Vinylcyclohexylcarboxylat, Vinylbenzoat, Vinylsalicylat, Vinylchlorobenzoat, Vinyltetrachlorobenzoat und Vinylnaphthoat; Styrole, wie z. B. Styrol, Alkylstyrole, beispielsweise Methylstyrol, Dimethylstyrol, Trimethylstyrol, Ethylstyrol, Diethylstyrol, Isopropylstyrol, Butylstyrol, Hexylstyrol, Cyclohexylstyrol, Decylstyrol, Benzylstyrol, Chloromethylstyrol, Trifluoromethylstyrol, Ethoxymethylstyrol und Acetoxymethylstyrol, Alkoxystyrole, z. B. Methoxystyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol und Dimethoxystyrol, Halogenstyrole, wie z. B. Chlorostyrol, Dichlorostyrol, Trichlorostyrol, Tetrachlorostyrol, Pentachlorostyrol, Bromostyrol, Dibromostyrol, Jodostyrol, Fluorostyrol, Trifluorostyrol, 2-Bromo-4-trifluoromethylstyrol und 4-Fluoro-3-trifluoromethylstyrol; Crotonate, wie z. B. Alkylcrotonate, wie Butylcrotonat, Hexylcrotonat und Glycerinmonocrotonat; Dialkylitaconate, wie Dimethylitaconat, Diethylitaconat und Dibutylitaconat; Dialkylmaleate oder -fumarate, wie Dimethylmaleat und Dibutylfumarat; Acrylnitril und Methacrylnitril.

Unter diesen polymerisierbaren Monomeren werden die Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Acrylnitril und Methacrylnitril bevorzugt verwendet.

Die Gruppe Y in der Formel (I) besteht vorzugsweise zu 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere zu 20 bis 100 Gew.-%, aus Struktureinheiten der Formel (II).

Die Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formel (I) aufweisen, können erhalten werden durch radikalische Copolymerisation der Makromonomeren der Formel (V) und anderer polymerisierbarer Monomeren. Diesbezüglich werden die polymerisierbaren Monomeren vorzugsweise ausgewählt aus solchen mit einer oder mehr Säuregruppen, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus $-\text{COOH}$, $-\text{OPO}(\text{OH})\text{OR}^{15}$, $-\text{PO}(\text{OH})\text{OR}^{16}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{CONHSO}_2\text{R}^{17}$, worin R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und R^{17} eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellen, zur Erzielung einer guten Entwickelbarkeit der Zusammensetzung.

Bevorzugte Beispiele für die polymerisierbaren Monomeren, welche die obengenannten Säuregruppen enthalten, sind die folgenden Verbindungen:

30

35

40

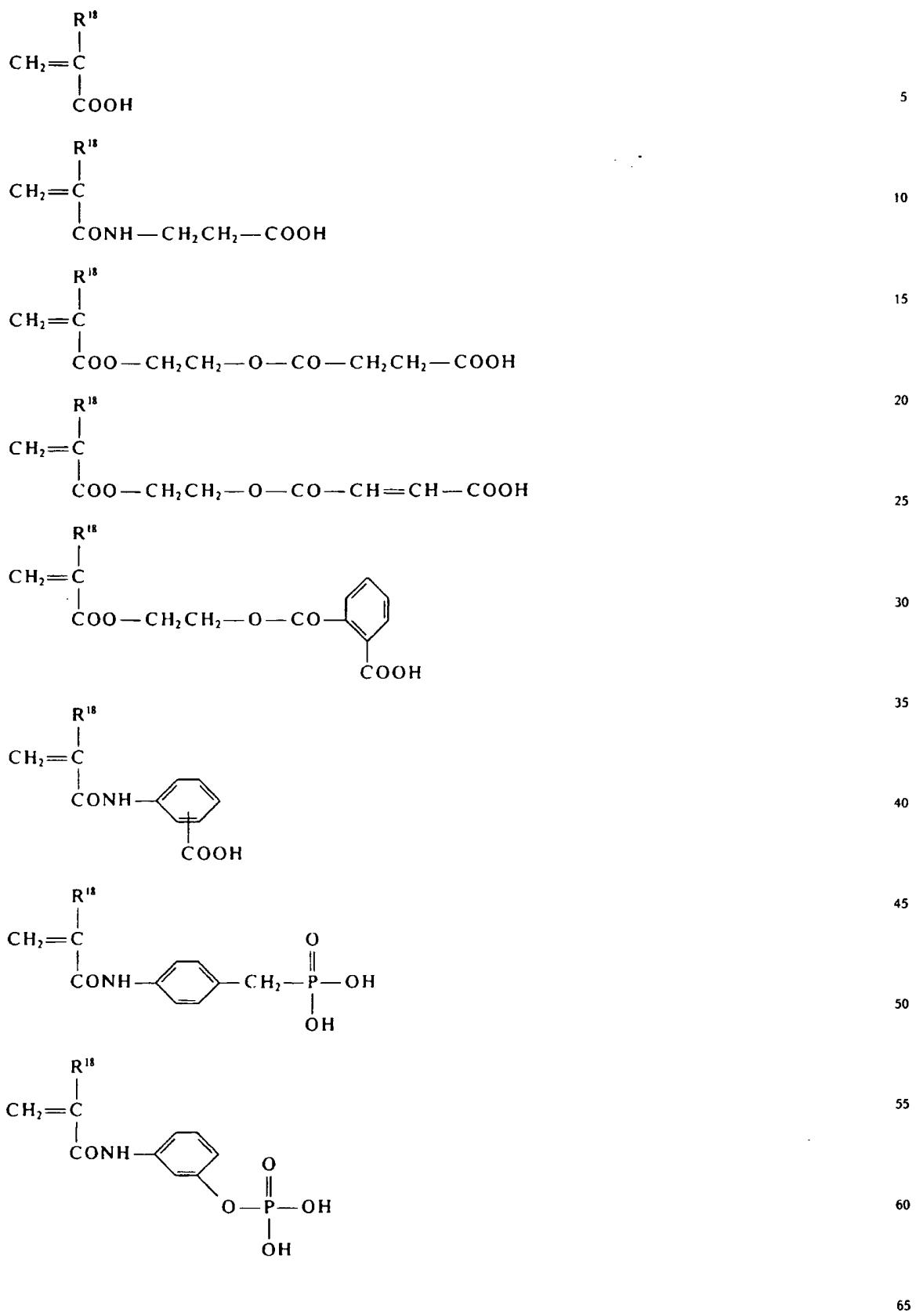
45

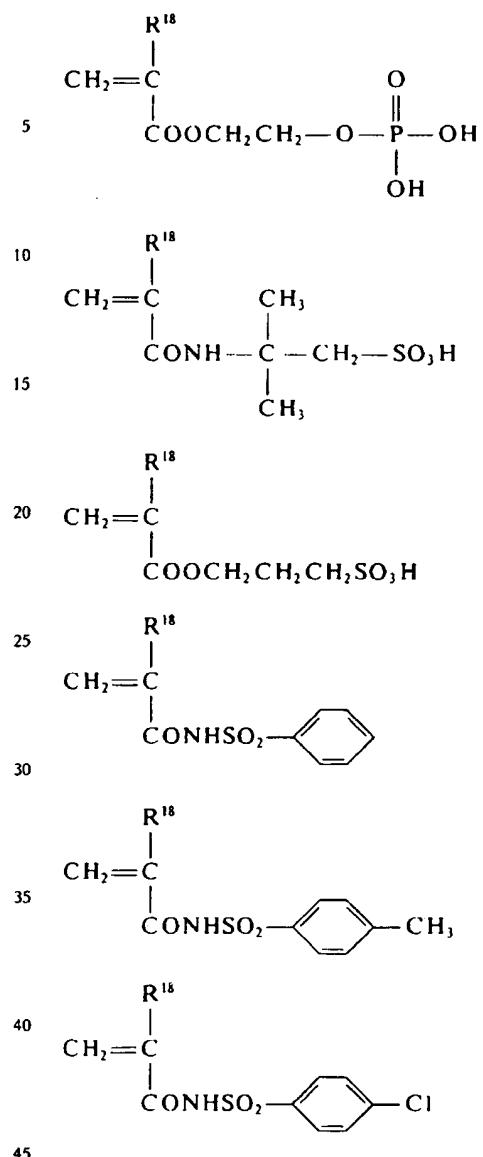
50

55

60

65





In den obigen Formeln steht R^{18} für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

Außerdem kann die Polymerverbindung, welche die Einheit der Formel (I) enthält, hergestellt werden unter Verwendung anderer polymerisierbarer Monomeren als der Monomeren der Formel (V) und der polymerisierbaren Monomeren mit den Säuregruppen.

Zu Beispielen für solche polymerisierbaren Monomere gehören die obengenannten Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Allylverbindungen, Vinyläther, Vinylester, Styrole, Crotonate und die Verbindungen der Formel (VI).

Unter diesen polymerisierbaren Monomeren werden die Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Acrylnitril, Methacrylnitril und die Verbindungen der Formel (VI) bevorzugt verwendet.

Das Makromer der Formel (V), das polymerisierbare Monomer mit den Säuregruppen und das andere polymerisierbare Monomer können jeweils allein oder in beliebiger Kombination verwendet werden.

Die erhaltenen Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formel (I) aufweist, enthält mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, der Struktureinheiten der Formel (I).

Außerdem enthält die Polymerverbindung, welche die Einheiten der Formel (I) aufweist, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% der Struktureinheiten, die von den polymerisierbaren Verbindungen mit den Säuregruppen abgeleitet sind.

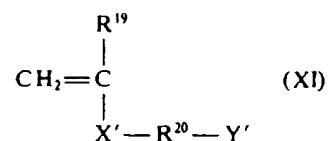
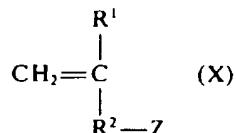
In den Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formel (I) enthalten, können ihre Grundgerüste und die Gruppe Y in der Formel (II) Block-Copolymere oder Random-Copolymere sein.

Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht der für die Herstellung der die Einheiten der Formel (I) enthaltenden Polymerverbindungen verwendeten Makromeren beträgt vorzugsweise nicht weniger als 500 und liegt insbesondere in dem Bereich von 700 bis 200 000. In bezug auf die Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formel (I) aufweisen, beträgt das durchschnittliche Molekulargewicht vorzugsweise nicht weniger

als 2000 und liegt insbesondere in dem Bereich von 5000 bis 300 000, das zahldurchschnittliche Molekulargewicht beträgt nicht weniger als 800 und insbesondere liegt es in dem Bereich von 1000 bis 250 000, und die Polydispersität (gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht/zahldurchschnittliches Molekulargewicht) beträgt vorzugsweise nicht weniger als 1 und sie liegt insbesondere in dem Bereich von 1,1 bis 10.

Die Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formel (I) aufweisen, können nicht-umgesetzte Monomere und Makromere enthalten. In diesem Falle ist es bevorzugt, daß die Polymerbindemittel nicht mehr als 15 Gew.-% der nicht-umgesetzten Verbindungen enthalten. 5

Die photovernetzbare Polymerverbindung, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweist, wird vorzugsweise erhalten durch radikalische Copolymerisation von Monomeren der folgenden Formel (X) und Makromeren der folgenden Formel (XI): 10



worin R^1 , R^2 , Z , R^{19} , R^{20} , X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie oben angegeben haben. 25

Als Beispiele für die Monomererbindung der Formel (X) können genannt werden die gleichen Verbindungen, wie sie weiter oben als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) genannt worden sind, und die bevorzugten Verbindungen der Formel (VI) können vorzugsweise als Verbindung der Formel (X) verwendet werden.

Die Makromeren der Formel (XI) können nach einem konventionellen Verfahren hergestellt werden und sie können auf die gleiche Weise hergestellt werden wie sie bei der Herstellung der Makromeren der Formel (V) angewendet wird. 30

Die Makromeren der Formel (XI) enthalten saure Gruppen (Säuregruppen) in den wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (IX). Deshalb werden die Makromeren beispielsweise nach dem folgenden Reaktionsschema (I) hergestellt. In dem Reaktionsschema (I) werden Monomere mit den sauren Gruppen, die durch geeignete Schutzgruppe geschützt sind, durch radikalische Polymerisation polymerisiert unter Anwendung der obengenannten Verfahren zur Herstellung des Makromers mit der endständigen reaktionsfähigen Gruppe. 35

5

10

15

20

25

30

35

40

45

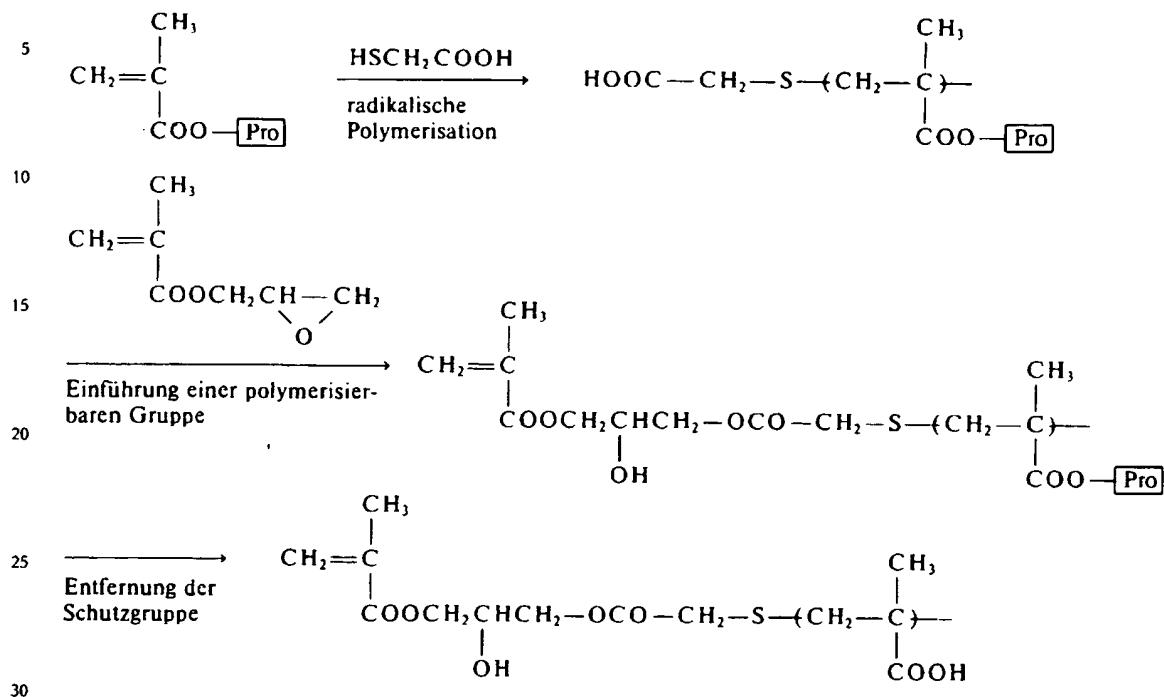
50

55

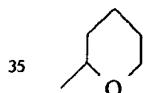
60

65

Reaktionsschema (1)



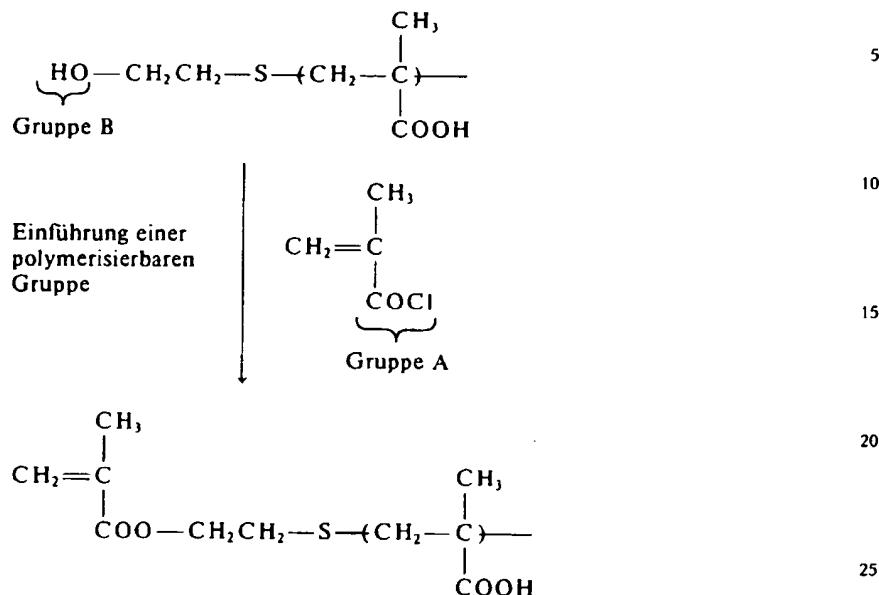
Das Symbol $\boxed{\text{Pro}}$ steht für eine Schutzgruppe von $-\text{COOH}$, wie z. B. $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)$ und



Die Reaktion zur Einführung der Schutzgruppen und die Reaktion zur Entfernung der Schutzgruppen, wie z. B. die Hydrolyse, Hydrogenolyse und der oxidative Abbau für die in den erfindungsgemäßen Makromeren enthaltenen sauren Gruppen können nach konventionellen Verfahren durchgeführt werden. Sie können beispielsweise durchgeführt werden nach den Verfahren, wie sie von J. F. W. McOmie in "Protective Groups in Organic Chemistry", Plenum Press (1973); von T. W. Greene in "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley & Sons (1981); von R. Oda in "Kobunsi Fine Chemical (Macromolecular Fine Chemical)", Kodansha (1976); von Y. Iwakura, K. Kurita in "Hannosei Kobunshi (Reactive Macromolecule)", Kodansha (1977); von G. Berner et al., in "J. Radiation Curing", Nr. 10, 10 (1986); in den J. P. KOKAI Nr. Sho 62-2 12 669 (= Britisches Patent Nr. 21 89 892), Sho 62-2 86 064, Sho 62-2 10 475 (= US-Patent Nr. 49 29 526), Sho 62-1 95 684 (= US-Patent 49 29 526), Sho 62-2 58 476 (US-Patent 48 28 952), Sho 63-2 60 439, Hei 1-70 767 und in dem US-Patent Nr. 49 10 112 beschrieben sind, auf deren vollständige Offenbarungen hier Bezug genommen wird.

Das Makromer kann auch nach dem folgenden Reaktionsschema (2) hergestellt werden, bei dem ein Oligomer, das auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben hergestellt wird und eine spezifische reaktionsfähige Gruppe an einem Ende desselben aufweist, mit einer Verbindung mit einer polymerisierbaren Doppelbindung umgesetzt wird. Die Verbindung mit einer polymerisierbaren Doppelbindung ist nur reaktiv gegenüber der spezifischen reaktionsfähigen Gruppe, die in dem Oligomer enthalten ist, wegen der Differenz der Reaktionsfähigkeit zwischen der spezifischen reaktionsfähigen Gruppe und der in dem Oligomer enthaltenen sauren Gruppe.

Reaktionsschema (2)



Die Kombination der reaktionsfähigen funktionellen Gruppen A und B, die $-\text{COCl}$ und $-\text{OH}$ in dem vorstehend beschriebenen Reaktionsschema (2) darstellen, kann aus solchen ausgewählt werden, wie sie in der nachstehenden Tabelle A angegeben sind. Die vorliegende Erfindung ist darauf jedoch nicht beschränkt und es kann jede beliebige Kombination der funktionellen Gruppen verwendet werden, solange das Makromer hergestellt werden kann, ohne die in dem Makromer enthaltenen sauren Gruppen zu schützen unter Ausnutzung der Reaktionsselektivität der organischen Reaktion unter normalen Bedingungen.

30

35

Tabelle A

funktionelle Gruppe A	funktionelle Gruppe B
$-\text{COCl}$, Säureanhydrid	$-\text{OH}$, $-\text{NHR}^{23}$
$-\text{SO}_2\text{Cl}$	
$-\text{COOH}$, $-\text{NHR}^{23}$	Halogengruppe
$-\text{OH}$, $-\text{NHR}^{23}$	$-\text{COCl}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$

45

In der obigen Tabelle A steht R^{23} für ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Das Makromer kann außerdem nach dem folgenden Reaktionsschema (3) hergestellt werden, bei dem ein Makromer mit funktionellen Gruppen, die durch die Säuregruppen substituiert werden können, wie z. B. Hydroxylgruppen, hergestellt wird nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, und bei dem dann die sauren Gruppen in das Makromer eingeführt werden.

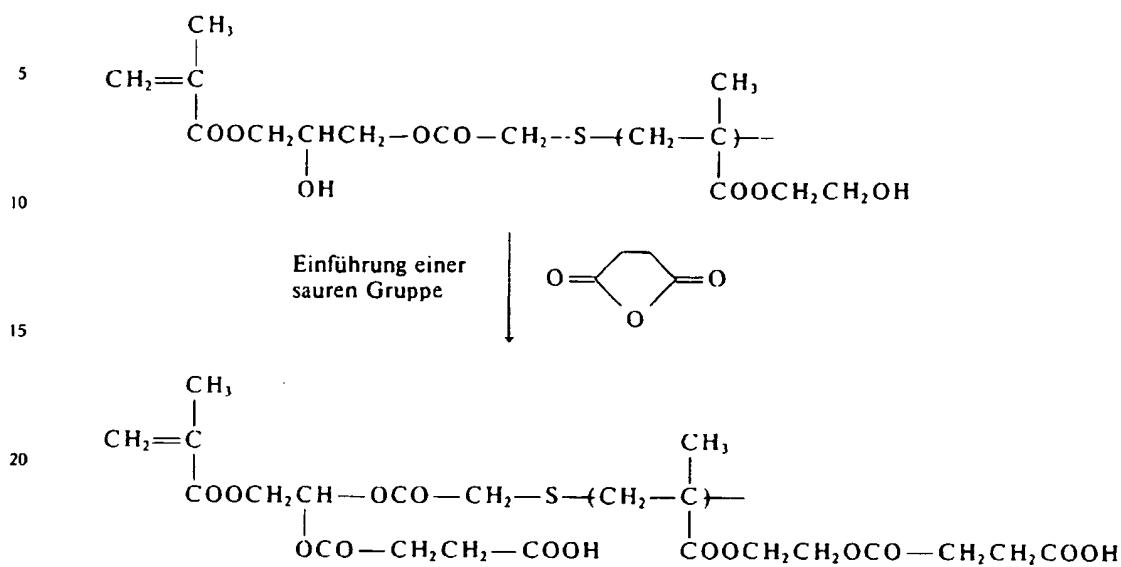
50

55

60

65

Reaktionsschema (3)



Obgleich die sauren Gruppen nach dem Verfahren des Reaktionsschemas (3) in das Makromer eingeführt werden, kann das Makromer polymerisiert werden durch radikalische Polymerisation vor der Einführung der sauren Gruppen unter Bildung eines Polymers und dann können die sauren Gruppen in das Polymer eingeführt werden zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers.

Die durch die Formel (IX) dargestellte Struktureinheit hat vorzugsweise eine Struktur, die ausgewählt wird aus den folgenden Einheiten:

35

40

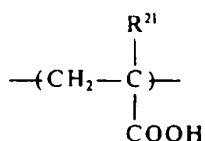
45

50

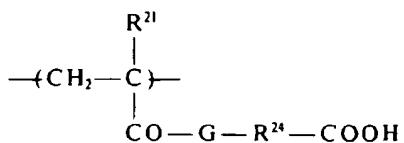
55

60

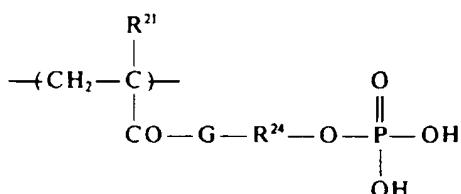
65



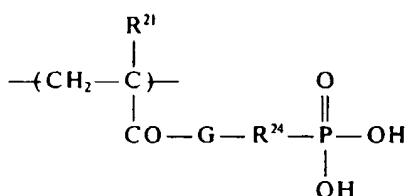
5



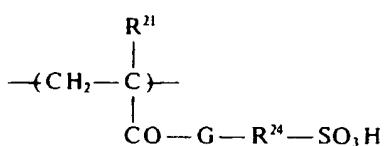
10



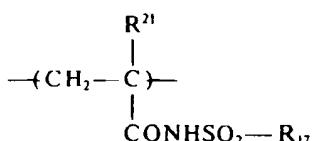
15



25



35



40

In den obigen Formeln haben R^{21} und R^{17} die gleichen Bedeutungen wie sie oben angegeben worden sind; G steht für $-O-$ oder $-NH-$; R^{24} steht für eine gegebenenfalls substituierte brückenbildende Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen.

45

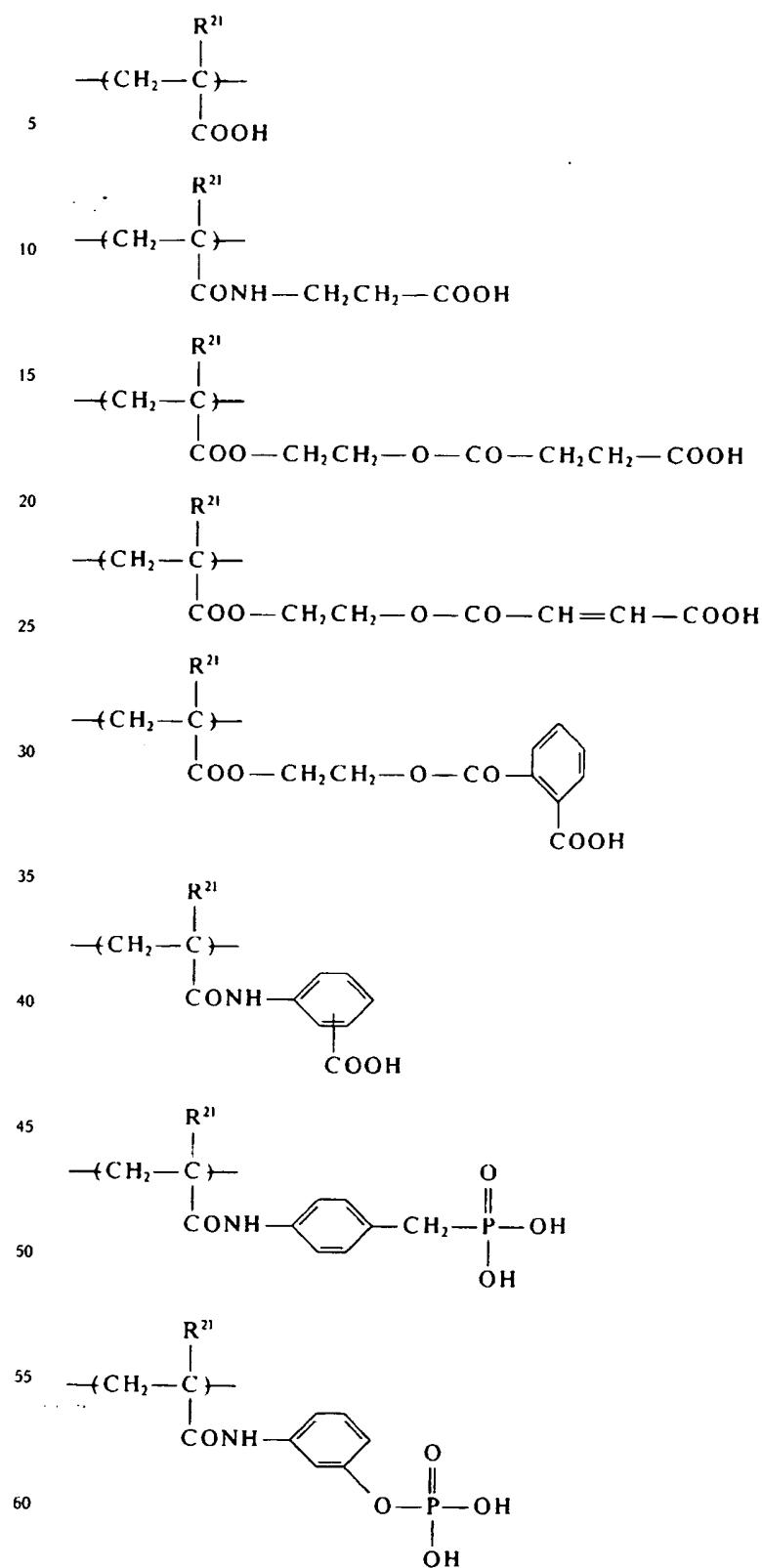
Zu bevorzugten Beispielen für die Einheit gehören die folgenden Einheiten:

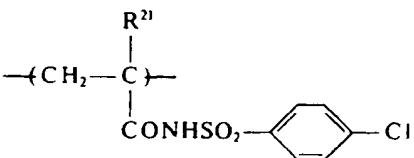
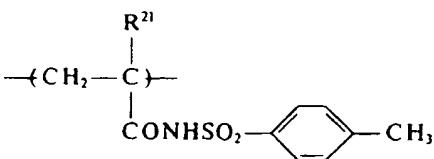
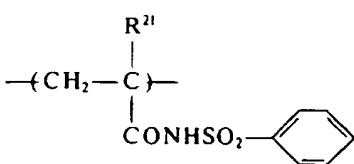
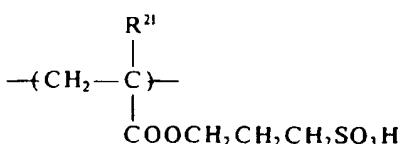
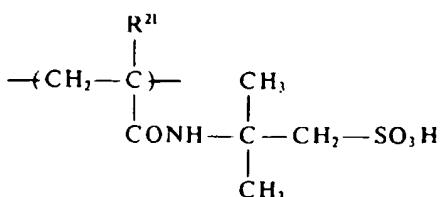
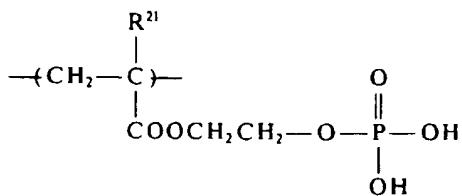
50

55

60

65





45 Zu bevorzugten Beispielen für das Kettenübertragungsmittel und den Polymerisationsinitiator mit der spezifischen reaktionsfähigen Gruppe, die bei der Synthese des Makromers der Formel (XI) verwendet werden, gehören diejenigen, wie sie oben in Verbindung mit der Herstellung der Makromeren der Formel (V) angegeben worden sind.

Diese Kettenübertragungsmittel und die Polymerisationsinitiatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, verwendet.

Obgleich die Struktureinheit der Formel (VIII) vollständig aus Einheiten der Formel (IX) bestehen kann, kann sie auch andere Struktureinheiten enthalten. In diesem Falle kann das Makromer der Formel (XI) hergestellt werden unter Verwendung anderer polymerisierbarer Monomeren.

Zu Beispielen für solche polymerisierbaren Monomeren gehören diejenigen, wie sie oben in Verbindung mit der Herstellung der Makromeren der Formel (V) angegeben worden sind, d. h. derjenigen, wie sie als andere polymerisierbare Monomere als diejenige der Formel (VI), die für die Herstellung der Makromeren der Formel (V) verwendbar sind, genannt worden sind.

Unter diesen polymerisierbaren Monomeren werden bevorzugt verwendet die Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Monomeren der Formel (X) sind ebenfalls bevorzugt.

Die Gruppe Y' in der Formel (VIII) besteht zu 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise zu 20 bis 100 Gew.-%, aus den Struktureinheiten der Formel (IX).

Die Polymerverbindung, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweist, kann aus nur einer Art jeder Einheit der Formeln (VII) und (VIII) bestehen, sie kann aber auch zwei oder mehr Arten dieser Einheiten enthalten.

Außerdem kann die Polymerverbindung, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweist, vollständig bestehen aus den Einheiten der Formeln (VII) und (VIII), sie kann aber auch andere Struktureinheiten

enthalten. In diesem Falle können die Polymerverbindungen hergestellt werden durch Copolymerisation unter Verwendung von anderen polymerisierbaren Verbindungen als den Monomeren der Formeln (X) und den Makromeren der Formel (XI).

Zu Beispielen für diese polymerisierbaren Monomeren gehören Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Allylverbindungen, Vinyläther, Vinylester, Styrole und Crotonate.

Unter diesen polymerisierbaren Verbindungen werden bevorzugt verwendet die obengenannten Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweisen, können auch Einheiten der Formel (IX) in ihren Hauptketten aufweisen.

In den Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweisen, können ihre Grundgerüste und die Gruppe Y' in der Formel (VIII) Block-Copolymere oder Random-Copolymere sein.

Die Polymerverbindung, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweisen, enthalten vorzugsweise nicht weniger als 10 Gew.-%, insbesondere 20 bis 95 Gew.-%, der Struktureinheiten der Formel (VII), bezogen auf die Gesamtmenge der Einheiten, welche die Polymerverbindung aufbauen.

Die Polymerverbindung, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweist, enthält vorzugsweise nicht weniger als 1 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, der Struktureinheiten der Formel (VIII), bezogen auf die Gesamtmenge der Einheiten, die die Polymerverbindung aufbauen.

Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht der für die Herstellung der Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweisen, verwendeten Makromeren beträgt vorzugsweise nicht weniger als 500, insbesondere liegt es in dem Bereich von 700 bis 200 000. Im Hinblick auf die Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweisen, beträgt das durchschnittliche Molekulargewicht vorzugsweise nicht weniger als 2000 und insbesondere liegt es in dem Bereich von 5000 bis 300 000, das zahldurchschnittliche Molekulargewicht beträgt nicht weniger als 800 und insbesondere liegt es in dem Bereich von 1000 bis 250 000, die Polydispersität (gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht/zahldurchschnittliches Molekulargewicht) beträgt vorzugsweise nicht weniger als 1 und insbesondere liegt sie in dem Bereich von 1,1 bis 10.

Die Polymerverbindungen, welche die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) aufweisen, können nicht-umgesetzte Monomere und Makromere enthalten. In diesem Falle ist es bevorzugt, daß die Polymerbindemittel nicht mehr als 15 Gew.-% der nicht-umgesetzten Verbindungen enthalten.

Diese Polymerverbindungen können hergestellt werden in Gegenwart eines Lösungsmittels wie Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Methanol, Ethanol, Ethylenglycolmonomethyläther, Ethylenglycolmonoethyläther, 2-Methoxyethylacetat, Diethylenglycoldimethyläther, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Toluol, Ethylacetat, Methylacetat, Ethyl-lactat, Dimethylsulfoxid und Wasser. Diese Lösungsmittel können allein oder in beliebiger Kombination verwendet werden.

Erfindungsgemäß können die Polymerverbindungen auch allein oder in beliebiger Kombination verwendet werden. Die Menge, in der die Polymerverbindungen der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung einverlebt werden, liegt im allgemeinen in dem Bereich von etwa 5 bis etwa 99 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann gegebenenfalls Sensibilisatoren enthalten. Die Sensibilisatoren sind vorzugsweise Triplet-Sensibilisatoren, die eine maximale Absorption bei einer Wellenlänge von nicht weniger als 300 nm aufweisen, so daß sie in der Praxis eine genügende Lichtmenge absorbieren.

Spezifische Beispiele für die Sensibilisatoren sind Benzophenonderivate, Benzantronderivate, Chinone, aromatische Nitroverbindungen, Naphthothiazolinderivate, Benzothiazolinderivate, Thioxanthone, Naphthothiazolderivate, Ketocumarinderivate, Benzothiazolderivate, Naphthofuranoverbindungen, Pyryliumsalze und Thiapyryliumsalze. Insbesondere können beispielsweise genannt werden Michler's Ketone, N,N'-Diethylaminobenzophenon, Benzantron, (3-Methyl-1,3-diaza-1,9-benz)anthronpicramid, 5-Nitroacenaphthen, 2-Chlorothioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Dimethylthioxanthon, Methylthioxanthon-1-ethylcarboxylat, 2-Nitrofluoren, 2-Dibenzoylmethylen-3-methylnaphthothiazolin, 3,3-Carbonylbis(7-diethylaminocumarin), 2,4,6-Triphenylthiopyryliumperchlorat und 2-(p-Chlorobenzoyl)naphthothiazol.

Außerdem sind auch diejenigen Sensibilisatoren, die in J.P. KOKAI Nr. Hei 3-45 566, Hei 2-236 552, Hei 2-173 646 und Hei 2-131 236 beschrieben sind, bevorzugt.

Die Menge dieser Sensibilisatoren liegt in dem Bereich von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann gegebenenfalls eine negativ arbeitende Diazoniumverbindung enthalten.

Beispiele für die negativ arbeitende Diazoniumverbindung, wie sie hier verwendet wird, sind Diazoniumverbindungen, wie sie in dem US-Patent Nr. 38 67 147 beschrieben sind, die diejenigen, wie sie in dem US-Patent 26 32 703 beschrieben sind, und besonders bevorzugt sind Diazoharze, wie z. B. Kondensate eines aromatischen Diazoniumsalzes mit beispielsweise einer aktiven Carbonylgruppe enthaltenden Verbindung, wie Formaldehyd. Beispiele für bevorzugte Diazoharze sind die Reaktionsprodukte, die erhalten werden bei der Kondensation eines Diazomonomers, wie es nachstehend aufgezählt ist, mit einem Kondensationsmittel in einem Molverhältnis innerhalb des Bereiches von 1 : 1 bis 1 : 0,5, vorzugsweise von 1 : 0,8 bis 1 : 0,6 auf die übliche Weise und die anschließende Umsetzung des resultierenden Kondensats mit einem Anion.

Beispiele für die Diazo-Monomeren sind 4-Diazodiphenylamin, 1-Diazo-4-N,N-dimethylaminobenzol, 1-Diazo-4-N,N-diethylaminobenzol, 1-Diazo-4-N-ethyl-N-hydroxyethylaminobenzol, 1-Diazo-4-N-methyl-N-hydroxyethylaminobenzol, 1-Diazo-2,5-diethoxy-4-benzoylaminobenzol, 1-Diazo-4-N-benzylaminobenzol, 1-Di-

azo-4-N,N-dimethylaminobenzol, 1-Diazo-4-morpholinobenzol, 1-Diazo-2,5-dimethoxy-4-p-tolylmercaptobenzol, 1-Diazo-2-ethoxy-4-N,N-dimethylaminobenzol, p-Diazodimethylanilin, 1-Diazo-2,5-dibutoxy-4-morpholinobenzol, 1-Diazo-2,5-diethoxy-4-morpholinobenzol, 1-Diazo-2,5-dimethoxy-4-morpholinobenzol, 1-Diazo-2,5-diethoxy-4-morpholinobenzol, 1-Diazo-2,5-diethoxy-4-p-tolylmercaptobenzol, 1-Diazo-3-ethoxy-4-N-methyl-N-benzylaminobenzol, 1-Diazo-3-chloro-4-N,N-diethylaminobenzol, 1-Diazo-3-methyl-4-pyrrolidinobenzol, 1-Diazo-2-chloro-4-N,N-dimethylamino-5-methoxybenzol, 1-Diazo-3-methoxy-4-pyrrolidinobenzol, 3-Methoxy-4-diazodiphenylamin, 3-Ethoxy-4-diazodiphenylamin, 3-(n-Propoxy)-4-diazodiphenylamin und 3-Isopropoxy-4-diazodiphenylamin.

Beispiele für die Kondensationsmittel sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Benzaldehyd.

Beispiele für die Anionen sind der Tetrafluoroborsäurerest, der Hexafluorophosphorsäurerest, der Triisopropylnaphthalinsulfonsäurerest, der 5-Nitro-o-toluolsulfonsäurerest, der 5-Sulfosalicylsäurerest, der 2,5-Dimethylbenzolsulfonsäurerest, der 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäurerest, der 2-Nitrobenzolsulfonsäurerest, der 3-Chlorbenzolsulfonsäurerest, der 3-Bromobenzolsulfonsäurerest, der 2-Fluorocaprylnaphthalinsulfonsäurerest, der Dodecylbenzolsulfonsäurerest, der 1-Naphthol-5-sulfonsäurerest, der 2-Methoxy-4-hydroxy-5-benzoylbenzolsulfonsäurerest und der p-Toluolsulfonsäurerest. Unter diesen Anionen bevorzugt sind der Hexafluorophosphorsäurerest und ein alkylaromatischer Sulfonsäurerest, wie der Triisopropylnaphthalinsulfonsäurerest und der 2,5-Dimethylbenzolsulfonsäurerest.

Zu geeigneten Beispielen für die Diazoniumverbindung gehören ferner Diazoharze, die erhalten werden durch Kondensation des obengenannten Diazo-Monomers mit einem Aldehyd mit einer Carboxyl- und/oder Phenolgruppe oder seinem Acetal (und gegebenenfalls dem obengenannten Kondensationsmittel) und die anschließende Umsetzung des Kondensats mit dem obengenannten Anion; sowie die Diazoharze, wie sie in J.P. KOKAI Nr. Hei 1-102 456 und Hei 1-102 457 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind diejenigen, die Carbonsäurereste enthalten.

Diese Diazoniumverbindungen werden in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet. Die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann zwei oder mehr Arten von Diazoniumverbindungen enthalten.

Die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann außerdem zusätzlich zu den Polymerverbindungen, welche die Struktureinheiten der Formel (I) oder die Einheiten der Formeln (VII) und (VIII) enthalten, bekannte alkalilösliche Polymerbindemittel, wie ein Phenol-Formaldehyd-Harz, ein Kresol-Formaldehyd-Harz, ein Phenol-modifiziertes Xylolharz, Polyhydroxystyrol, polyhalogeniertes Hydroxystyrol, ein carboxylgruppenhaltiges Epoxharz, ein Polyacetalharz, ein Acrylharz, ein Methacrylharz und ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethanharz enthalten. Diese alkalilöslichen Polymerbindemittel werden in einer Menge von nicht mehr als 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet.

Die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann außerdem weitere Zusätze enthalten, wie z. B. Agentien oder eine Zusammensetzung zur Erzielung eines sichtbaren Bildes unmittelbar nach der bildmäßigen Belichtung; Farbstoffe oder Pigmente zum Anfärben der Bilder; Stabilisatoren; oberflächenaktive Agentien; Weichmacher und/oder weitere Füllstoffe.

Zu typischen Beispielen für die Agentien oder die Zusammensetzung für die Erzielung eines sichtbaren Bildes unmittelbar nach der bildmäßigen Belichtung gehören eine Kombination aus einer lichtempfindlichen Verbindung, die während der Belichtung eine Säure freisetzt, und einem organischen Farbstoff, der mit der freigesetzten Säure ein Salz bilden kann. Spezifische Beispiele dafür sind eine Kombination aus einem o-Naphthochinondiazido-4-sulfonsäurehalogenid und einem salzbildenden organischen Farbstoff, wie in J.P. KOKAI Nr. Sho 50-36 209 und Sho 53-8 128 beschrieben; und eine Kombination aus einer Trihalogenmethylverbindung und einem salzbildenden organischen Farbstoff, wie in J.P. KOKAI Nr. Sho 53-36 223 und Sho 54-74 728 beschrieben. Es können auch andere Farbstoffe als die salzbildenden organischen Farbstoffe als Agens zum Anfärben eines Bildes verwendet werden.

Zu Beispielen für bevorzugte Farbstoffe einschließlich der salzbildenden organischen Farbstoffe gehören öllösliche Farbstoffe und basische Farbstoffe und insbesondere Oil Yellow # 101, Oil Yellow # 130, Oil Pink # 312, Oil Grenn BG, Oil Blue BOS, Oil Blue # 603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505 (diese sind erhältlich von der Firma ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.); Victoria Pure Blue, Kristallviolett (CI 42555), Methylviolett (CI 42535), Rhodamin B (CI 45170B), Malachitgrün (CI 42000) und Methylenblau (CI 52015).

Für die Diazoniumverbindungen können die folgenden Stabilisatoren verwendet werden: Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Pyrophosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Hydroxybenzolsulfonsäure, 2-Methoxy-4-hydroxy-5-benzoylbenzolsulfonsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Dipicolinsäure, Polyacrylsäure und Copolymeren davon, Polyvinylphosphorsäure und Copolymeren davon, Polyvinylsulfonsäure und Copolymeren davon, 5-Nitronaphthalin-1-phosphorsäure, 4-Chlorophenoxyethylphosphonsäure, Na-triumpheyl-methyl-pyrazolonsulfonat, 2-Phosphonobutantricarbonsäure-1,2, 1-Phosphono-ethantricarbonsäure-1,2,2 und 1-Hydroxyethan-1,1-disulfonsäure.

Zusätzlich zu den obengenannten Komponenten ist es auch erwünscht, daß mindestens ein Wärmepolymerisationsinhibitor der erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung zugegeben wird und Beispiele für solche Wärmepolymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-kresol, Pyrogallol, t-Butylbrenzkatechin, Benzochinon, 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol) und 2-Mercaptobenzimidazol.

Darüber hinaus kann die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung außerdem weitere Zusätze enthalten, wie z. B. Alkyläther zur Verbesserung ihrer Beschichtungseigenschaften, wie Ethylcellulose und Methylcellulose; oberflächenaktive Agentien, wie oberflächenaktive Agentien vom Fluor-Typ; Weichmacher,

um dem resultierenden Film Flexibilität und Verschleißfestigkeit zu verleihen, wie Trikresylphosphat, Dimethylphthalat, Dibutylphthalat, Trioctylphosphat, Tributylphosphat, Tributylcitrat, Polyethylenglycol und Polypropylenglycol. Die Menge dieser Zusätze kann variieren in Abhängigkeit vom Zweck ihrer Zugabe, im allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in der lichtempfindlichen Schicht vorhandenen Feststoffe.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung wird in einem Lösungsmittel gelöst, das in der Lage ist, die obengenannten Komponenten aufzulösen, und es wird auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht. Zu Beispielen für solche Lösungsmittel, wie sie hier verwendet werden, gehören Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, t-Butanol, Ethyldichlorid, Cyclohexanon, Aceton, Methylethylketon, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethyläther, Ethylenglycolmonoethyläther, 2-Methoxyethylacetat, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, N,N-Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Methylacetat und Ethylacetat. Diese Lösungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden.

Es ist auch bevorzugt, gemischte Lösungsmittel zu verwenden, die erhalten werden durch Zugabe einer geringen Menge eines oder mehrerer anderer Lösungsmittel, wie Wasser und Toluol, welche die Diazo-Harze und Polymerbindemittel nicht lösen, zu dem vorstehend angegebenen Lösungsmittel oder einer Mischung davon. Die Konzentration der obengenannten Komponenten liegt in dem Bereich von 1 bis 50 Gew.-% (Feststoffgehalt).

Nach dem Aufbringen einer solchen lichtempfindlichen Lösung wird die aufgebrachte Schicht zweckmäßig bei einer Temperatur von 50 bis 120°C getrocknet. Das Trocknen kann durchgeführt werden, indem man zuerst die Schicht einer vorläufigen Trocknungsoperation bei einer eher niedrigen Temperatur unterwirft und dann eine Trocknungsoperation bei einer erhöhten Temperatur durchführt. Die aufgebrachte Schicht kann direkt bei einer erhöhten Temperatur getrocknet werden, wenn das Lösungsmittel und die Konzentration der Beschichtungslösung in geeigneter Weise ausgewählt werden.

Die Beschichtungsmenge der lichtempfindlichen Lösung variiert in Abhängigkeit von dem Verwendungszweck der Zusammensetzung. Sie liegt beispielsweise in dem Bereich von 0,5 bis 3,0 g/m² für eine Zusammensetzung, die zur Herstellung von PS-Platten verwendet wird. Wenn die Beschichtungsmenge der Zusammensetzung abnimmt, steigt die Lichempfindlichkeit der resultierenden Schicht, ihre physikalischen Eigenschaften werden jedoch schlechter.

Zu Beispielen für Substrate, auf welche die lichtempfindliche Zusammensetzung aufgebracht wird, gehören Papier, Papier, das laminiert ist mit einer Kunststofffolie, wie einer Polyethylen-, Polypropylen- oder Polystyrol-Folie; Metallplatten, wie Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupfer-Platten; Kunststofffilme, wie solche aus Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosebutyrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat; und Papier oder Kunststofffilme, die laminiert sind mit einer Folie aus den obengenannten Metallen oder auf denen ein solches Metall abgeschieden worden ist. Unter diesen ist eine Aluminiumplatte besonders bevorzugt wegen ihrer hohen Dimensionsstabilität und geringen Kosten. Außerdem sind auch Verbundfolien bevorzugt, die umfassen Polyethylenterephthalat, das mit einer Aluminiumfolie verbunden ist, wie in der japanischen Patentpublikation für Einspruchszwecke (nachstehend als "J.P. KOKOKU" bezeichnet) Nr. Sho 48-18 327 beschrieben.

Wenn das Substrat eine Metallocberfläche, insbesondere eine Aluminiumoberfläche, aufweist, ist es erwünscht, es einer Hydrophilisierungsbehandlung zu unterziehen.

Zu Beispielen für solche Hydrophilisierungsbehandlungen gehören ein mechanisches Verfahren, wie z. B. das Aufrauhen mit einer Drahtbürste, das Bürstenaufrauhen, bei dem die Aluminiumoberfläche mit einer Nylonbürste aufgerauht wird, während eine Aufschlämmung von Schleifpartikeln aufgegossen wird, und das Kugelaufrauhen; eine chemische Aufrauung, bei der HF, AlCl₃ und HCl als Ätzmittel verwendet werden; eine elektrolytische Aufrauung, bei der Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure als Elektrolyt verwendet wird; und eine kombinierte Aufrauung, die besteht aus einer Kombination davon. Das Substrat mit einer Aluminiumoberfläche kann vorzugsweise einer Ätzbehandlung mit einer Säure oder einem Alkali und einer anschließenden Anodisierung unterworfen werden, wobei ein elektrischer Strom (Gleichstrom oder Wechselstrom) durch die Aluminiumoberfläche geleitet wird, in einem Elektrolyten, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, Chromsäure, Sulfamidsäure oder einer Mischung davon, unter Bildung eines starken passiven Films auf der Aluminiumoberfläche. Die Aluminiumoberfläche wird durch einen solchen passiven Film selbst hydrophil gemacht. Besonders bevorzugt sind jedoch diejenigen, die außerdem unterzogen werden einer Silicat(Natriumsilicat- und Kaliumsilicat)-Behandlung, wie in den US-Patenten Nr. 27 14 066 und 31 81 461 beschrieben; einer Kaliumfluorozirkonat-Behandlung, wie in dem US-Patent Nr. 29 46 638 beschrieben, einer Phosphomolybdat-Behandlung, wie in dem US-Patent 32 01 247 beschrieben; einer Alkyltitannat-Behandlung, wie in dem UK-Patent Nr. 11 08 559 beschrieben; einer Polyacrylsäure-Behandlung, wie in dem deutschen Patent Nr. 10 91 433 beschrieben; einer Polyvinylsulfonsäure-Behandlung, wie in dem deutschen Patent Nr. 11 34 093 und in dem UK-Patent Nr. 12 30 447 beschrieben; einer Phosphorsäure-Behandlung, wie in J.P.-KOKOKU Nr. Sho 44-6 409 beschrieben; einer Phytinsäure-Behandlung, wie in dem US-Patent Nr. 33 07 951 beschrieben, einer kombinierten Behandlung, bestehend aus Behandlungen mit einer hydrophilen organischen Polymerverbindung und einem divalenten Metall, wie in J.P. KOKAI Nr. Sho 58-16 893 und Sho 58-18 291 beschrieben; das Aufbringen eines darunterliegenden Überzugs aus einem wasserlöslichen Polymer mit einer oder mehr Sulfonsäuregruppen, wie in J.P. KOKAI Nr. Sho 59-101 651 beschrieben. Außerdem gehören zu weiteren Beispielen für hydrophile Behandlungen die elektrische Silicat-Abscheidung, wie sie in dem US-Patent Nr. 36 58 662 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung, die auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht ist, wird durch ein transparentes Original, das Strichbilder oder Halbtön-Punktbilder trägt, bildmäßig belichtet und dann entwickelt mit einem wässrigen Alkalientwickler unter Erzeugung von Reliefbildern, die negativ sind in

bezug auf das Original.

Als Lichtquellen, die bei der Belichtung verwendet werden, können beispielsweise genannt werden eine Kohlelichtbogenlampe, eine Quecksilberlampe, eine Xenonlampe, eine Metallhalogenidlampe, ein Strobo, ultraviolette Strahlen und Laserstrahlen.

Zu Beispielen für den wäßrigen alkalischen Entwickler, der für die Entwicklung der PS-Platten nach der Belichtung verwendet wird, gehören die Entwicklerzusammensetzungen gemäß J.P. KOKAI Nr. Sho 51-77 401, die Benzylalkohol, ein anionisches oberflächenaktives Agens, ein alkalisches Agens und Wasser enthalten, die Entwicklerzusammensetzungen gemäß J.P. KOKAI Nr. Sho 53-44 202 (= US-Patent Nr. 4 186 006), die umfassen eine wäßrige Lösung, die enthält Benzylalkohol, ein anionisches oberflächenaktives Agens und ein wasserlösliches Sulfit-Salz, und die Entwicklerzusammensetzungen gemäß J.P. KOKAI Nr. Sho 55-155 355, die Wasser, ein alkalisches Agens und ein organisches Lösungsmittel, dessen Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur weniger als 10 Gew.-% beträgt, enthalten.

Obgleich die obengenannten Entwickler für die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung verwendet werden können, enthalten alle diese Entwickler organische Lösungsmittel. Organische Lösungsmittel sind normalerweise toxisch, haben einen unangenehmen Geruch und sind entflammbar, d. h. es besteht die Gefahr, daß ein Brand entsteht, so daß deren Beseitigung den strengen BOD-Vorschriften genügen muß, und daher führen diese Nachteile der organischen Lösungsmittel zu hohen Verfahrenskosten bei ihrer Verwendung. Es ist deshalb erwünscht, Entwickler zu verwenden, die im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln sind. Der hier verwendete Ausdruck "im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln" bedeutet, daß der Gehalt an organischen Lösungsmittel in der Entwicklerzusammensetzung weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, beträgt. Die Entwicklerzusammensetzung enthält vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-%, organisches Lösungsmittel und solche, die überhaupt kein organisches Lösungsmittel enthalten, sind die besten.

Als Beispiele für Entwickler, die im wesentlichen frei von einem organischen Lösungsmittel sind, können genannt werden die Entwickler, wie sie für die Entwicklung von positiv arbeitenden PS-Platten verwendet werden, und dgl. Wegen der starken Alkalinität dieser Entwickler können sie jedoch einen Ausschlag, eine Entzündung und dgl. verursachen, wenn sie mit menschlicher Haut in Kontakt kommen.

Deshalb sind die erfundungsgemäß bevorzugt verwendeten Entwicklerzusammensetzungen im wesentlichen frei von einem organischen Lösungsmittel und haben einen pH-Wert von nicht mehr als 12.

Zu bevorzugten Beispielen für das alkalische Agens, das in der Entwicklerzusammensetzung verwendet wird, gehören milde alkalische Agentien und Salze von schwachen Säuren und starken Basen, z. B. organische Amine, wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogen-carbonat, Kaliumhydrogencarbonat, ein Natrium- oder Kaliumsalz einer organischen Carbonsäure, primäre, sekundäre und tertiäre Natrium- oder Kaliumsalze von Phosphorsäure, primäre, sekundäre und tertiäre Natrium- oder Kaliumsalze von Borsäure und dgl. Unter diesen alkalischen Agentien sind die organischen Amine und die Carbonate besonders bevorzugt. Der Entwickler enthält vorzugsweise zwei oder mehr Arten der alkalischen Agentien, um einen Abbau (eine Zersetzung) des Entwicklers zu verhindern.

Diese alkalischen Agentien werden in einer Menge von nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Entwicklers, verwendet.

Der Entwickler kann oberflächenaktive Agentien enthalten, beispielsweise anionische oberflächenaktive Agentien und amphotere oberflächenaktive Agentien, z. B. solche, wie sie in J.P. KOKAI Nr. Sho 50-51 324 beschrieben sind, und nicht-ionische oberflächenaktive Agentien, z. B. solche, wie sie in J.P. KOKAI Nr. Sho 59-75 255 und Sho 60-111 246 beschrieben sind. Diese oberflächenaktiven Agentien können in einer Menge von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Entwicklers, verwendet werden.

Der Entwickler kann ferner enthalten wasserlösliche Sulfite, wie Natriumsulfit. Diese Sulfite werden in einer Menge von nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf die Entwicklerzusammensetzung, verwendet.

Die Entwickler haben vorzugsweise einen pH-Wert von nicht mehr als 12, insbesondere von 8 bis 11,5.

Wenn die erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen mit den vorstehend beschriebenen Entwicklern entwickelt werden, sind die erfundungsgemäßen Polymerbindemittel vorzugsweise in dem Entwickler löslich oder dispergierbar, obgleich sie auch nur quellbar in dem Entwickler sein können. Wenn ein solches quellbares Polymerbindemittel verwendet wird, ist es bevorzugt, daß die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung mechanisch entfernt wird mittels einer Bürste oder dgl. nach dem Eintauchen in den Entwickler.

Die erfundungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung weist eine ausgezeichnete Haltbarkeit bzw. Lebensdauer (Abnutzungsbeständigkeit) auf, wenn sie photogehärtet ist, und sie kann daher lithographische Druckplatten ergeben, die eine Menge Drucksachen in einer guten Qualität erzeugen können, wenn sie für PS-Platten verwendet wird.

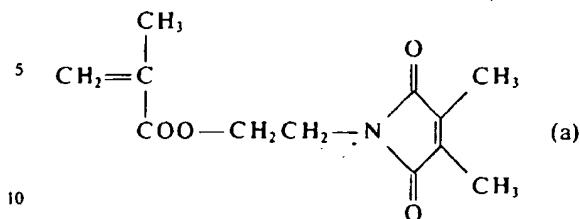
Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Synthesebeispiele und Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die Effekte, die in der Praxis mit der vorliegenden Erfindung erzielt werden, werden im Detail im Vergleich zu Vergleichsbeispielen diskutiert.

Synthesebeispiel 1: Synthese des Makromers (MM-1)

In einem mit einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben wurde 2-Methoxyethylacetat (100 g) auf 85°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom gerührt.

In diesen Kolben wurde eine Mischung von β -Mercaptopropionsäure (5 g), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (0,8 g), 2-Methoxyethylacetat (100 g) und einer Verbindung der nachstehend angegebenen Formel (a) (95 g) mit

einer konstanten Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 2,5 h eingetropft:



Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 3 h lang bei 85°C gerührt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (18,4 g) und 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (1,2 g) versetzt und außerdem wurde eine Lösung von Dicyclohexylcarbodiimid (19,2 g) in Methylenechlorid (50 ml) über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Mischung mit Ameisensäure (7 ml) versetzt und 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt und die unlöslichen Materialien wurden durch Filtrieren durch eine Celite-Schicht entfernt.

20 Das Filtrat wurde unter Rühren in Hexan (1,5 l) gegossen, es wurde eine Zeitlang weiter gerührt und dann stehen gelassen zur Entfernung der überstehenden Flüssigkeit. Der Rückstand wurde mit Methanol (0,6 l) gewaschen und unter verminderter Druck getrocknet, wobei man ein viskoses Produkt (58 g) erhielt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Produkts wurde durch Gelpermetationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 2700 (Standard: Polystyrol).

25

Synthesebeispiele 2 bis 4: Synthese der Makromeren (MM-2 bis MM-4)

Unter Bezugnahme auf die obengenannten Druckschriften des Standes der Technik wurden die folgenden Makromeren MM-2 bis MM-4 auf die gleiche Weise wie im Synthesebeispiel 1 synthetisiert. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht dieser Makromeren wurde bestimmt und es betrug 1800 bis 11 000 (Standard: Polystyrol).

35

40

45

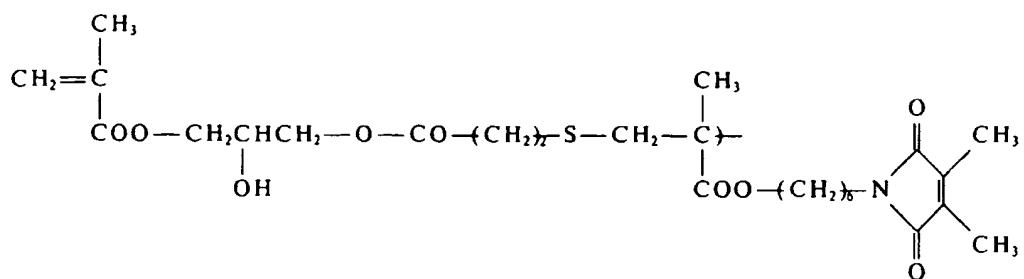
50

55

60

65

(M M-2)



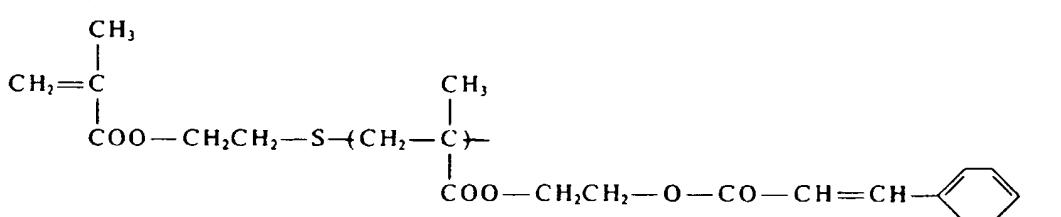
5

18

15

20

(M M-4)



40

In einem mit einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben wurde 1-Methoxy-2-propanol (100 g) auf 75°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom gerührt. In diesen Kolben wurde eine Mischung aus dem obengenannten Makrometer MM-1 (20 g), der obengenannten Verbindung der Formel (a) (60 g), Methacrylsäure (20 g), 2,2'-Azobis(dimethylisobutyrat) (1 g) und 1-Methoxy-2-propanol (100 g) mit einer konstanten Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 2,5 h eingetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung weitere 3 h lang bei 75°C gerührt und unter Rühen in Wasser (3 l) gegossen.

Der Niederschlag wurde durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man einen weißen Feststoff (92 g) erhielt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Produkts wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 59 000 (Standard: Polystyrol).

Synthesebeispiele 6 bis 12: Synthese der Polymerverbindungen (GP-2 bis GP-8)

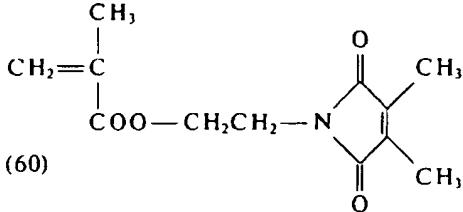
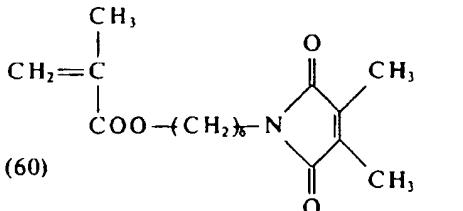
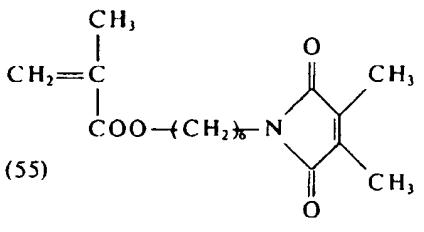
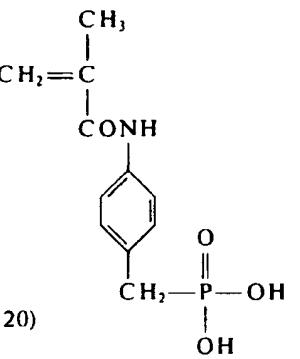
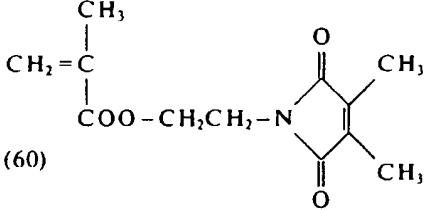
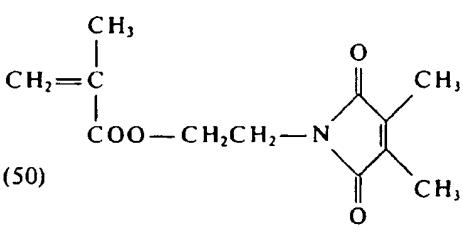
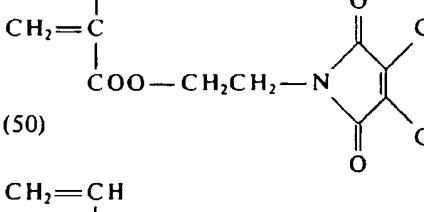
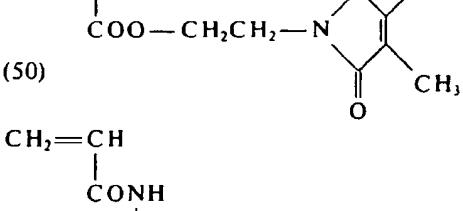
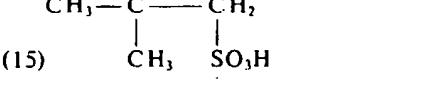
Auf die gleiche Weise wie im Synthesebeispiel 5 wurden die Polymerverbindungen GP-2 bis GP-8 synthetisiert. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht dieser Makromeren wurde bestimmt und es betrug 38 000 bis 120 000 (Standard: Polystyrol). Die Makromeren und die Monomeren, die bei den Synthesen der Polymerverbindungen verwendet wurden, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

55

60

65

Tabelle 1

5	Copoly- mer	Makromer (Gew.-Verhältnis)	Monomer (Gew.-Verhältnis)
10	GP-1	MM-1 (20)	
15	GP-2	MM-2 (15)	
20	GP-3	MM-3 (25)	
25			
30	GP-4	MM-1 (20)	
35	GP-5	MM-2 (20)	
40			
45			
50			
55			
60			
65			

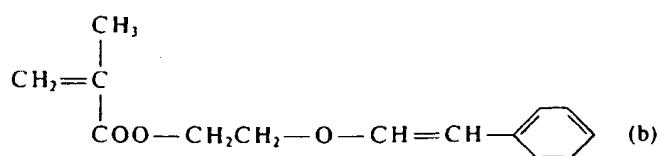
Copoly- mer	Makromer (Gew.-Verhältnis)	Monomer (Gew.-Verhältnis)	
GP-6	MM-1	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{C}(=\text{O})-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}(=\text{O})-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} $ (20) (50)	5
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CONHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ (30)	10
GP-7	MM-4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ (20) (55)	15
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ (25)	20
GP-8	MM-4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ (20) (60)	25
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} $ (10)	30
			35
			40

Synthese der Vergleichs-Polymerverbindung (LP-1)

Die Vergleichs-Polymerverbindung LP-1 wurde nach dem gleichen Verfahren wie bei der Synthese der Polymerverbindung GP-1 beschrieben hergestellt, wobei diesmal jedoch die obengenannte Verbindung der Formel (a) anstelle des Makromers MM-1 verwendet wurde. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht von LP-1 wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 51 000 (Standard: Polystyrol).

Synthese der Vergleichs-Polymerverbindung (LP-2)

Die Vergleichs-Polymerverbindung LP-2 wurde nach dem gleichen Verfahren wie es für die Synthese der Polymerverbindung GP-7 beschrieben worden ist, hergestellt, wobei diesmal jedoch eine Verbindung der folgenden Formel (b) anstelle des Makromers MM-4 verwendet wurde. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht von LP-2 wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 45 000 (Standard: Polystyrol).



Beispiel 1

Nach dem in J.P. KOKAI Sho 56-28 893 beschriebenen Verfahren wurden Substrate für PS-Platten hergestellt. Die Oberfläche einer Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,24 mm wurde unter Verwendung einer Nylonbürste und einer wäßrigen Suspension von Bimsstein mit einer Teilchengröße von 0,037 mm (400 mesh) aufgerauht und dann mit Wasser ausreichend gewaschen. Die Platte wurde in eine 10%ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid 60 s lang bei 70°C eingetaucht, um die Platte zu ätzen, danach mit fließendem Wasser gewaschen, neutralisiert, mit einer 20%igen Salpetersäurelösung gewaschen und mit Wasser gewaschen. Dann wurde die Platte in einer 1%igen wäßrigen Salpetersäurelösung unter Anwendung eines Wechselstroms elektrolytisch aufgerauht, wobei das Verhältnis zwischen der Elektrizitätsmenge an der Kathode zu derjenigen an der Anode 0,8 betrug und die Elektrizitätsmenge an der Kathode 160 Cb/dm² betrug. Es wurde die Oberflächenrauheit in dieser Stufe bestimmt und sie betrug, wie gefunden wurde, 0,6 µm (Ra-Einheit).

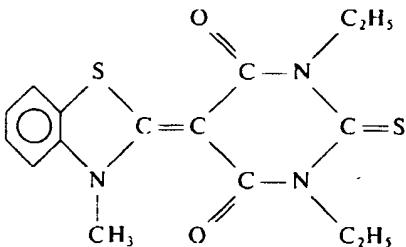
Anschließend wurde die Aluminiumplatte in eine 30%ige wäßrige Schwefelsäurelösung bei 55°C 2 min lang eingetaucht, um die Platte zu entfetten und in einer 20%igen Schwefelsäurelösung anodisiert, bis die Dicke des resultierenden Aluminiumoxidfilms 2,7 g/m² betrug. Danach wurde die Platte in eine 2,5%ige wäßrige Natrium-silicatlösung, die bei 70°C gehalten wurde, 1 min lang eingetaucht, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden Lösungen der lichtempfindlichen Zusammensetzungen mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung (nachstehend als "lichtempfindliche Lösung(en)" bezeichnet) [V]-1 bis [V]-8 auf die Oberfläche der so vorbehandelten Aluminiumplatte unter Verwendung einer Schleuderbeschichtungsvorrichtung aufgebracht und 2 min lang bei 100°C getrocknet. Die Menge der aufgebrachten Zusammensetzung betrug 2,0 g/m² (Gewicht nach dem Trocknen).

Die in den lichtempfindlichen Lösungen [V]-1 bis [V]-8 verwendeten erfindungsgemäßen Polymerverbindungen sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgezählt.

25

Lichtempfindliche Lösung [V]

30

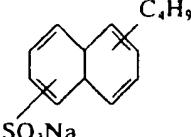
	Komponente	Menge (g)
	Erfindungsgemäße Polymerverbindung (Tabelle 2)	5,0
35	Verbindung der folgenden Formel	
40		0,3
45	4-n-Dodecylbenzolsulfonsäuresalz des Kondensats von 4-Diazodiphenylamin, Phenoxyessigsäure und Formaldehyd	0,1
50	10%ige Weichmacherdispersion, enthaltend ein Kupfer-phtalocyaninpigment (CI Pigment Blue 15)	1,0
	Fluorad FC-430 (oberflächenaktives Agens vom Fluor-Typ, erhältlich von der Firma US 3M Co., Ltd.)	0,05
55	1-Methoxy-2-propanol	100

Außerdem wurden die lichtempfindlichen Lösungen [W]-1 und [W]-2, welche jeweils die Vergleichs-Polymerverbindungen LP-1 und LP-2 anstelle der erfundungsgemäßen Polymerverbindung in der vorstehend beschriebenen lichtempfindlichen Lösung [V] enthielten, auf die gleichen Aluminiumsubstrate aufgebracht. Die Menge, in der die Zusammensetzung aufgebracht wurde, betrug 2,0 g/m² (gewogen nach dem Trocknen). Die in den lichtempfindlichen Lösungen [W]-1 und [W]-2 verwendeten Vergleichs-Polymerverbindungen sind ebenfalls in der folgenden Tabelle 2 aufgezählt.

Die PS-Platten [V]-1 bis [V]-8, [W]-1 und [W]-2, die erhalten wurden unter Verwendung der lichtempfindlichen Lösungen [V]-1 bis [V]-8, [W]-1 und [W]-4, wurden unter Verwendung einer PS-Lampe (erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd.), die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, 1 min lang bildmäßig belichtet, 50 s lang in den nachstehend angegebenen Entwickler [S] eingetaucht und dann wurde ihre Oberfläche mit einer Bürste leicht gerieben, um die unbelichteten Teile zu entfernen. Der Entwickler [S] hatte einen pH-Wert von

nicht mehr als 12.

Entwickler [S]

Komponente	Menge (g)	
NaHCO ₃	10	5
Na ₂ CO ₃	20	10
 C ₄ H ₉	50	15
Wasser	920	20

Jede so erhaltene lithographische Druckplatte wurde auf einer GTO-Druckerpresse (erhältlich von der Firma Heidelberg Co., Ltd.) montiert und das Drucken wurde durchgeführt unter Verwendung von holzfreiem Papier und handelsüblicher Öldruckerfarbe, um die mögliche Anzahl von Drucksachen in guter Qualität für jede der Druckplatten [V]-1 bis [V]-8, [W]-1 und [W]-2 zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben. Wie aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ersichtlich, wiesen alle PS-Platten, in denen die erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen [V]-1 bis [V]-8 verwendet wurden, eine höhere Kopienzahl von Drucksachen auf als die Vergleichs-PS-Platten [W]-1 und [W]-2 und dies bedeutet, daß die erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen eine höhere Druckhaltbarkeit ergaben als die lichtempfindlichen Vergleichszusammensetzungen.

Tabelle 2

PS-Platte	Polymerverbindung	Kopienzahl der Drucksachen	
[V]-1	GP-1	50 000	35
[V]-2	GP-2	55 000	40
[V]-3	GP-3	52 000	
[V]-4	GP-4	45 000	
[V]-5	GP-5	40 000	
[V]-6	GP-6	45 000	
[V]-7	GP-7	40 000	45
[V]-8	GP-8	41 000	
Vergl.-Beispiele			
[W]-1	LP-1	35 000	50
[W]-2	LP-2	30 000	

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 erhaltenen PS-Platten [V]-1, [V]-7, [W]-1 und [W]-2 wurden unter Verwendung einer PS-Lampe (erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd.), die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, 1 min lang bildmäßig belichtet, 50 s lang in einen der folgenden Entwickler [T] und [U] eingetaucht und dann wurde ihre Oberfläche mit einer Bürste leicht gerieben, um die unbelichteten Teile zu entfernen. Die Entwickler [T] und [U] hatten einen pH-Wert von nicht mehr als 12.

Entwickler [T]

Komponente	Menge (g)	
NaHCO ₃	15	60
Na ₂ CO ₃	25	65
Wasser	960	

Entwickler [U]

	Komponente	Menge (g)
5	Triethanolamin	20
	Monooethanolamin	2
	Wasser	978

10 Jede so erhaltene lithographische Druckplatte wurde auf einer GTO-Druckerpresse (erhältlich von der Firma Heidelberg Co. Ltd.) montiert und es wurde gedruckt unter Verwendung von holzfreiem Papier und handelsüblicher Öl-Druckerfarbe, um die mögliche Anzahl von Drucksachen in guter Qualität für jede der Druckplatten [V]-1, [V]-7, [W]-1 und [W]-2 zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben. Wie aus den Ergebnissen der Tabelle 3 ersichtlich, ergaben die PS-Platten [V]-1 und [V]-7, in denen die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung verwendet wurde, eine höhere Kopienzahl von Drucksachen als die Vergleichs-PS-Platten [W]-1 und [W]-2 und dies bedeutet, daß die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung eine höhere Druckhaltbarkeit ergab als die lichtempfindliche Vergleichs-Zusammensetzung.

Tabelle 3

	PS-Platte	Entwickler	Kopienzahl der Drucksachen
25	[V]-1	[T]	48 000
	[V]-1	[U]	50 000
	[V]-7	[T]	40 000
	[V]-7	[U]	42 000
30	Vergl.-Beispiele		
	[W]-1	[T]	34 000
	[W]-1	[U]	35 000
	[W]-2	[T]	30 000
	[W]-2	[U]	31 000

Synthesebeispiel 13: Synthese des Makromers (MM-5)

In einem mit einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben wurde 2-Methoxyethylacetat (100 g) auf 85°C erhitzt und gerührt unter einem Stickstoffstrom.

40 In diesen Kolben wurden Dimethyl-t-butylsilylmethacrylat (95 g), β-Mercaptopropionsäure (5 g), 4,4'-Azo-bis(4-cyanovaleriansäure) (0,8 g) und 2-Methoxyethylacetat (100 g) mit einer konstanten Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 2,5 h eingetropft und es wurde weitere 3 h lang bei 85°C gerührt.

Dann wurde die Mischung mit Glycidylmethacrylat (13,4 g), N,N-Dimethyldodecylamin (2 g) und t-Butylhydrochinon (1,5 g) versetzt und 8 h lang bei 110°C gerührt.

45 Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit p-Toluolsulfonsäure (5 g) und einer 90 gew.-%igen wäßrigen Lösung von N,N-Dimethylacetamid (200 ml) versetzt, auf 40°C erhitzt und 1 h lang gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in eine gemischte Lösung von Wasser und Aceton (Volumenverhältnis 1 : 5; 2 l) gegossen, um die gewünschte Verbindung wieder auszufällen, und der Niederschlag wurde durch Dekantieren gesammelt. Der Niederschlag wurde mit Aceton gewaschen und getrocknet, wobei man ein viskoses Produkt (68 g) erhielt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Produkts wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 3800 (Standard: Polystyrol).

Synthesebeispiel 14: Synthese des Makromers (MM-6)

55 In einem mit einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben wurde 2-Methoxyethylacetat (100 g) auf 70°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom gerührt.

In diesen Kolben wurde eine Mischung aus vorstehend angegebenen Verbindung der Formel (a) (50 g), Methacrylsäure (50 g), 2-Mercaptoethanol (4 g), 2,2'-Azobisisobutyronitril (1,2 g) und 2-Methoxyethylacetat (100 g) mit einer konstanten Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 4 h eingetropft und weitere 4 h lang bei 70°C gerührt.

Dann wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Pyridin (12,1 g) und danach mit Methacrylsäurechlorid (16,1 g) durch Zutropfen versetzt. Danach wurde die Reaktionsmischung 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt, mit t-Butylhydrochinon (0,5 g) versetzt und weitere 2 h lang bei 60°C gerührt.

60 Nach dem Abkühlen wurde die Mischung unter Rühren in Wasser (2 l) gegossen, 1 h lang gerührt und stehengelassen, um das Wasser durch Dekantieren zu entfernen. Der Rückstand wurde zweimal mit Wasser gewaschen, in 1-Methoxy-2-propanol (200 ml) gelöst und in Petroläther (2 l) wieder ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren gesammelt und unter verminderter Druck getrocknet, wobei man ein viskoses Produkt (55 g) erhielt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Produkts wurde durch Gelpermea-

tionschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 4400 (Standard: Polystyrol).

Synthesebeispiel 15: Synthese des Makromers (MM-7)

In einem mit einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben wurde N,N-Dimethylacetamid (100 g) auf 85°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom gerührt. 5

In diesen Kolben wurde eine Mischung aus der vorstehend angegebenen Verbindung der Formel (a) (40 g), 2-Hydroxyethylmethacrylat (60 g), 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (0,7 g), Thioglycolsäure (4 g) und N,N-Dimethylacetamid (100 g) mit einer konstanten Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 2,5 h eingetropft und weitere 3 h lang bei 85°C gerührt. 10

Dann wurde die Mischung mit Glycidymethacrylat (12 g), N,N-Dimethyldodecylamin (2 g) und t-Butylhydrochinon (1,2 g) versetzt und 8 h lang bei 110°C gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäure (20 g) versetzt und in Wasser (2 l) gegossen, um die gewünschte Verbindung wieder auszufällen, und der Niederschlag wurde durch Dekantieren gesammelt. Der Niederschlag wurde mit einer Mischung von Tetrahydrofuran und Hexan gewaschen und getrocknet, wobei man ein viskoses Produkt erhielt. 15

Das erhaltene viskose Produkt wurde in einen Kolben mit N,N-Dimethylacetamid (300 g) eingeführt. Dann wurde die Mischung mit Triethylamin (56 g) und Bernsteinsäureanhydrid (55,4 g) versetzt und 5 h lang bei 80°C gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäure (200 g) versetzt und in Wasser (3 l) gegossen, um die gewünschte Verbindung wieder auszufällen, und der Niederschlag wurde durch Dekantieren gesammelt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man ein viskoses Produkt (91 g) erhielt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Produkts wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 5900 (Standard: Polystyrol). 20

Synthesebeispiel 16 bis 20: Synthese der Makromeren (MM-8 bis MM-12)

Auf die gleiche Weise wie in den Synthesebeispielen 13 bis 15 beschrieben, wurden die folgenden Makromeren MM-8 bis MM-12 synthetisiert. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht dieser Makromeren wurde bestimmt und es betrug 1800 bis 11 000 (Standard: Polystyrol). Die Index-Ziffern repräsentieren die Gewichtsverhältnisse der Struktureinheit in den Makromeren. 30

25

35

40

45

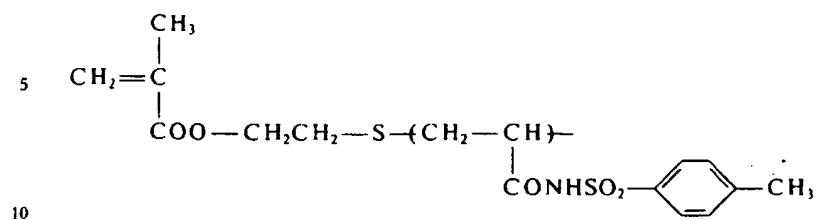
50

55

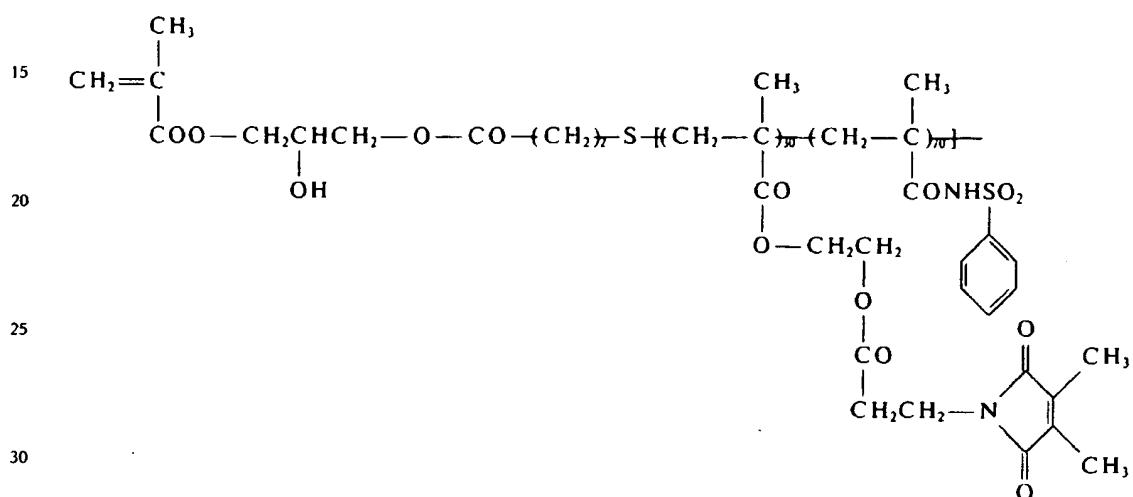
60

65

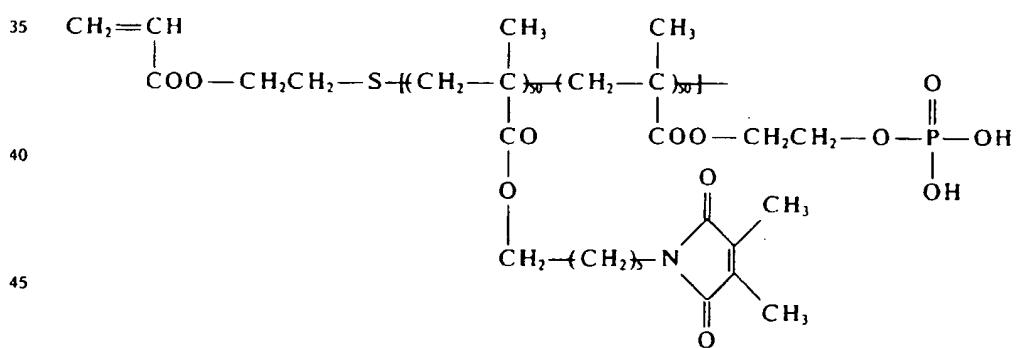
(MM-8)



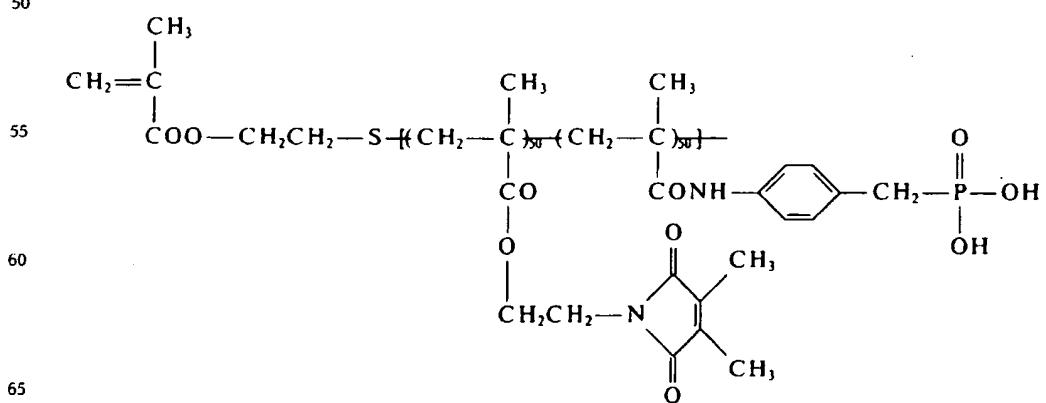
(MM-9)



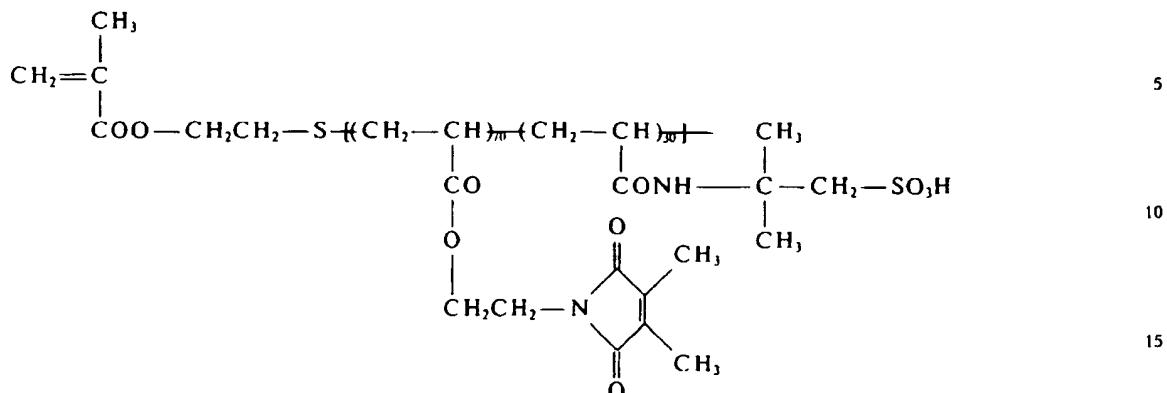
(MM-10)



(MM-11)



(MM-12)



Synthesebeispiel 21: Synthese der Polymerverbindung (GP-9)

In einem mit einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben wurden das obengenannte Makromer MM-5 (20 g), N,N-Dimethylacetamid (200 g) und Wasser (50 g) auf 75°C erhitzt und unter einem Stickstoffstrom gerührt. In diesen Kolben wurde eine Mischung aus der obengenannten Verbindung der Formel (a) (80 g), 2,2'-Azobis(dimethylisobutyrat) (1 g) und N,N-Dimethylacetamid (50 g) mit einer konstanten Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 2,5 h eingetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung weitere 3 h lang bei 75°C gerührt und unter Rühren in Wasser (3 l) gegossen.

Der Niederschlag wurde durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man einen weißen Feststoff (89 g) erhielt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Produkts wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 42 000 (Standard: Polystyrol).

Synthesebeispiel 22: Synthese der Polymerverbindung (GP-10)

In einem mit einem Rührer und einem Kühler ausgestatteten Kolben wurde 1-Methoxy-2-propanol (50 g) auf 75°C erhitzt und unter einem Stickstoffatom gerührt. In diesen Kolben wurde eine Mischung aus dem obengenannten Makromer MM-6 (30 g), der obengenannten Verbindung der Formel (a) (70 g), 2,2'-Azobis(dimethylisobutyrat) (1 g) und 1-Methoxy-2-propanol (250 g) mit einer konstanten Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 2,5 h eingetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung weitere 3 h lang bei 75°C gerührt und unter Rühren in Wasser (3 l) gegossen.

Der Niederschlag wurde durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man einen weißen Feststoff (91 g) erhielt. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht des Produkts wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 49 000 (Standard: Polystyrol).

Synthesebeispiele 23 bis 30: Synthese der Polymerverbindungen (GP-11 bis GP-18)

Auf die gleiche Weise wie in den Synthesebeispielen 21 und 22 beschrieben wurden die Polymerverbindungen GP-11 bis GP-18 synthetisiert. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht dieser Makromeren wurde bestimmt und es betrug 37 000 bis 140 000 (Standard: Polystyrol).

Die Makromeren und Monomeren, bei den Synthesen der Polymerverbindungen verwendet wurden, sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

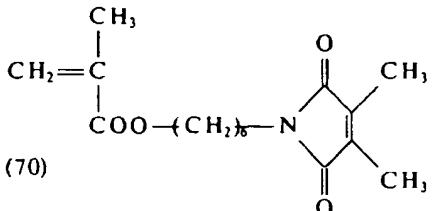
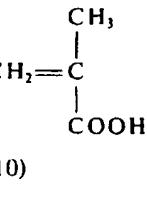
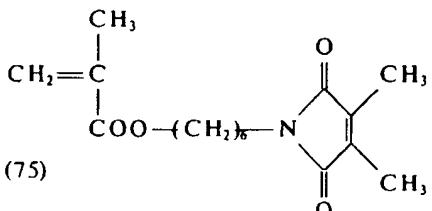
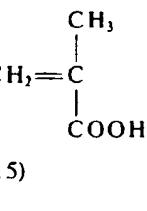
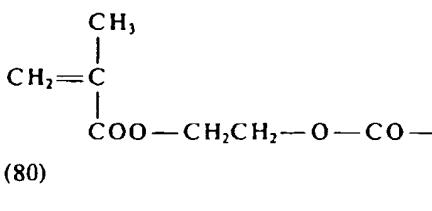
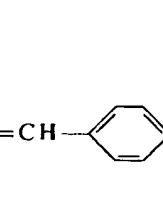
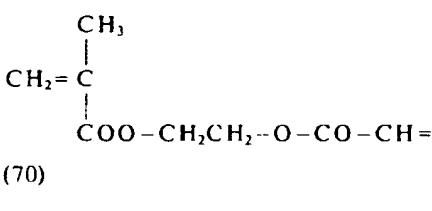
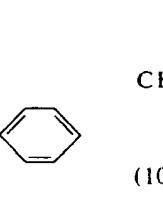
55

60

65

Tabelle 4

5	Copoly- mer	Makromer (Gew.-Verhältnis)	Monomer (Gew.-Verhältnis)
10	GP-9	MM-5 (20)	
15	GP-10	MM-6 (30)	
20	GP-11	MM-7 (20)	
25	GP-11	MM-7 (20)	
30	GP-12	MM-8 (30)	
35	GP-12	MM-8 (30)	
40	GP-13	MM-9 (25)	
45	GP-13	MM-9 (25)	
50	GP-14	MM-10 (20)	
55	GP-14	MM-10 (20)	
60	GP-14	MM-10 (20)	
65			

Copoly- mer	Makromer (Gew.-Verhältnis)	Monomer (Gew.-Verhältnis)		
GP-15	MM-11 (20)	 (70)	 (10)	5
GP-16	MM-12 (10)	 (75)	 (15)	10
GP-17	MM-5 (20)	 (80)	 	20
GP-18	MM-8 (20)	 (70)	 (10)	30
				35
				40

Synthese der Vergleichs-Polymerverbindung (LP-3)

Die Vergleichs-Polymerverbindung LP-3 wurde nach dem gleichen Verfahren wie für die Synthese der Polymerverbindung GP-9 beschrieben hergestellt, wobei diesmal jedoch Methacrylsäure anstelle des Makromers MM-5 verwendet wurde. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht von LP-3 wurde durch Gelpermationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 39 000 (Standard: Polystyrol). 45

Synthese der Vergleichs-Polymerverbindung (LP-4)

Die Vergleichs-Polymerverbindung LP-4 wurde nach dem gleichen Verfahren wie für die Synthese der Polymerverbindung GP-17 beschrieben hergestellt, wobei diesmal jedoch Methacrylsäure anstelle des Makromers MM-5 verwendet wurde. Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht von LP-4 wurde durch Gelpermationschromatographie bestimmt und es betrug, wie gefunden wurde, 35 000 (Standard: Polystyrol). 55

Beispiel 3

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden Substrate für PS-Platten hergestellt. Auf die Oberfläche der so vorbehandelten Aluminiumplatte wurden unter Verwendung einer Schleuderbeschichtungsvorrichtung lichtempfindliche Lösungen mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung [V]-9 bis [V]-18 aufgebracht und 2 min lang bei 100°C getrocknet. Die Menge, in der die Zusammensetzung aufgebracht wurde, betrug 2,0 g/m² (gewogen nach dem Trocknen). 60

Die in den lichtempfindlichen Lösungen [V]-9 bis [V]-18 verwendeten Polymerverbindungen sind in der nachstehenden Tabelle 5 aufgezählt. 65

Lichtempfindliche Lösung [V]

	Komponente	Menge (g)
5	Erfindungsgemäße Polymerverbindung (Tabelle 5)	5,0
10	Verbindung der folgenden Formel	
15		0,3
20	4-n-Dodecylbenzolsulfonsäuresalz des Kondensats von 4-Diazodiphenylamin, Phenoxyessigsäure und Formaldehyd	0,1
25	10%ige Weichmacherlösung, enthaltend ein Kupferphthalocyaninpigment (CI Pigment Blue 15)	1,0
30	Fluorad FC-430 (ein oberflächenaktives Agens vom Fluor-Typ der Firma US 3M Co., Ltd.)	0,05
	1-Methoxy-2-propanol	100

5 Außerdem wurden auf die gleichen Aluminiumsubstrate lichtempfindliche Lösungen [W]-3 und [W]-4, welche jeweils die Vergleichs-Polymerverbindungen LP-3 und LP-4 enthielten, anstelle der erfundungsgemäßen Polymerverbindung in der vorstehend beschriebenen lichtempfindlichen Lösung [V] aufgebracht. Die Menge, in der die Zusammensetzung aufgebracht wurde, betrug 2,0 g/m² (gewogen nach dem Trocknen). Die in den lichtempfindlichen Lösungen [V]-3 und [V]-4 verwendeten Vergleichs-Polymerverbindungen sind ebenfalls in der folgenden Tabelle 5 aufgezählt.

40 Die PS-Platten [V]-9 bis [V]-18, [W]-3 und [W]-4, die unter Verwendung der lichtempfindlichen Lösungen [V]-9 bis [V]-18, [W]-3 und [W]-4 erhalten wurden, wurden unter Verwendung einer PS-Lampe (erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd.), die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, 1 min lang bildmäßig belichtet, 50 s lang in den obengenannten Entwickler [S] eingetaucht und dann wurde ihre Oberfläche mit einer Bürste leicht gerieben, um die unbelichteten Teile zu entfernen.

45 Jede so erhaltene lithographische Druckplatte wurde auf einer GTO-Druckerpresse (erhältlich von der Firma Heidelberg C., Ltd.) montiert und es wurde gedruckt unter Verwendung von holzfreiem Papier und handelsüblicher Öl-Druckerfarbe, um die mögliche Anzahl von Drucksachen in einer guten Qualität für jede der Druckplatten [V]-9 bis [V]-18, [W]-3 und [W]-4 zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 angegeben. Wie aus den Ergebnissen der Tabelle 5 ersichtlich, ergaben alle PS-Platten, in denen die erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen [V]-9 bis [V]-18 verwendet wurden, eine höhere Kopienzahl von Drucksachen als die Vergleichs-PS-Platten [W]-3 und [W]-4 und dies bedeutet, daß die erfundungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen eine höhere Druckhaltbarkeit ergaben als die lichtempfindlichen Vergleichs-Zusammensetzungen.

55

60

65

Tabelle 5

PS-Platte	Polymerverbindung	Kopienzahl der Drucksachen	
[V]-9	GP-9	50 000	5
[V]-10	GP-10	52 000	
[V]-11	GP-11	50 000	
[V]-12	GP-12	55 000	
[V]-13	GP-13	53 000	10
[V]-14	GP-14	46 000	
[V]-15	GP-15	48 000	
[V]-16	GP-16	45 000	
[V]-17	GP-17	43 000	15
[V]-18	GP-18	45 000	
Vergl.-Beispiele			
[W]-3	LP-3	37 000	
[W]-4	LP-4	32 000	20

Beispiel 4

Die in Beispiel 3 erhaltenen PS-Platten [V]-9, [V]-17, [W]-3 und [W]-4 wurden unter Verwendung einer PS-Lampe (erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd.), die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, 1 min lang belichtet, 50 s lang in einen der oben angegebenen Entwickler [T] und [U] eingetaucht und dann wurde ihre Oberfläche mit einer Bürste leicht gerieben, um die unbelichteten Teile zu entfernen.

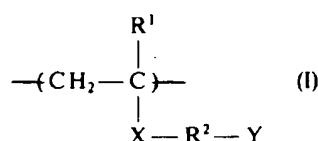
Jede so erhaltene lithographische Druckplatte wurde auf einer GTO-Druckerpresse (erhältlich von der Firma Heidelberg Co., Ltd.) montiert und es wurde gedruckt unter Verwendung von holzfreiem Papier und handelsüblicher Öl-Druckerfarbe, um die mögliche Anzahl von Drucksachen in guter Qualität für jede der Druckplatten [V]-9, [V]-17, [W]-3 und [W]-4 zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 angegeben. Wie aus den Ergebnissen der Tabelle 6 ersichtlich, ergaben die PS-Platte [V]-9 und [V]-17, in denen die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung verwendet wurde, eine höhere Kopienzahl von Drucksachen als die Vergleichs-PS-Platten [W]-3 und 4 und dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen lichtempfindliche Zusammensetzung eine höhere Druckhaltbarkeit ergab als die lichtempfindliche Vergleichs-Zusammensetzung.

Tabelle 6

PS-Platte	Entwickler	Kopienzahl der Drucksachen	
[V]-9	[T]	48 000	40
[V]-9	[U]	50 000	
[V]-17	[T]	43 000	
[V]-17	[U]	42 000	45
Vergleichsbeispiele			
[W]-3	[T]	36 000	
[W]-3	[U]	37 000	
[W]-4	[T]	32 000	50
[W]-4	[U]	33 000	

Patentansprüche

1. Lichempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält eine photovernetzbare Polymerverbindung, in der die photovernetzbare Polymerverbindung Struktureinheiten der nachstehend angegebenen Formel (I) in einer Menge von nicht weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photovernetzbaren Polymerverbindung, aufweist:

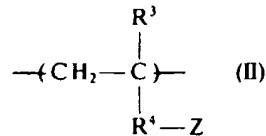


worin bedeuten:
 R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;

X eine Einfachbindung, eine Esterbindung oder eine Amidbindung;

R² eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die besteht aus zwei oder mehr Arten von Atomen, ausgewählt aus der Gruppe C, H, N, O und S; und

5 Y eine Polymergruppe mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von nicht weniger als 500, die Struktureinheiten der folgenden Formel (II), in einer Menge von nicht weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gruppe Y, aufweist:

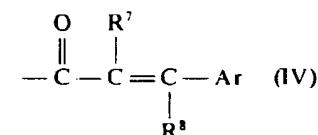
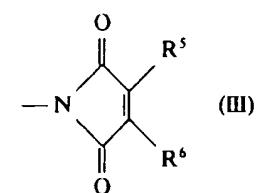


15 worin bedeuten:

R³ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;

R⁴ eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die besteht aus zwei oder mehr Arten von Atomen, ausgewählt aus der Gruppe C, H, N, O und S; und

Z eine funktionelle Gruppe der folgenden Formel (III) oder (IV):

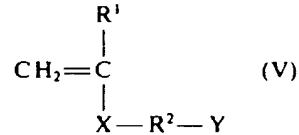


30 worin bedeuten:

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder worin R⁵ und R⁶ kombiniert sein können, unter Bildung eines 5- oder 6gliedrigen cyclischen Ringes;

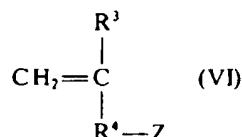
35 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; und eine gegebenenfalls substituierte aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

40 2. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photovernetzbare Polymerverbindung erhalten wurde durch radikalische Polymerisation von Makromeren der nachstehend angegebenen Formel (V) und additionspolymerisierbaren Monomeren, die von den Makromeren der Formel (V) verschieden sind:



50 worin R¹, R², X und Y die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

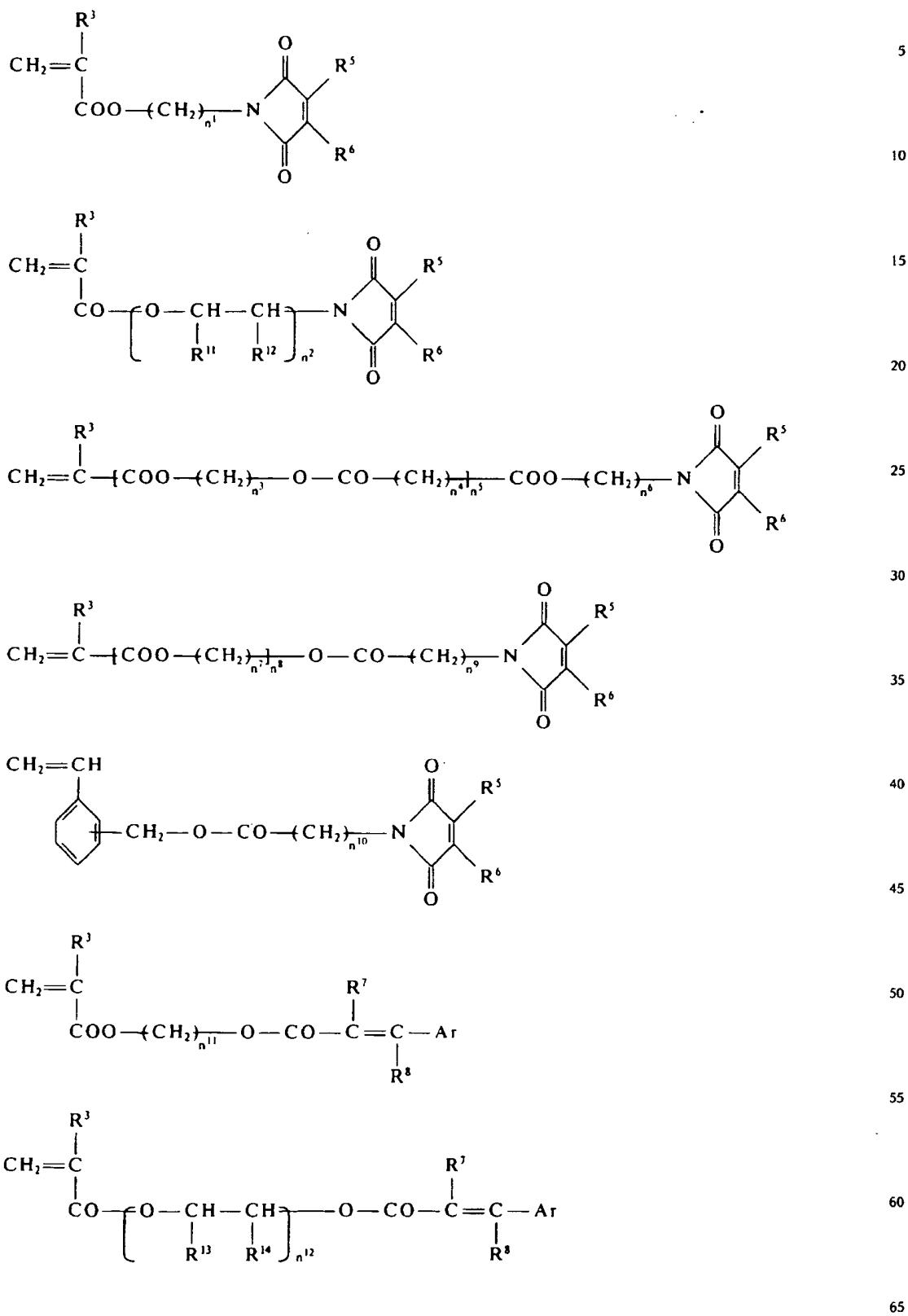
55 3. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe Y eine Polymergruppe ist, die erhalten wurde durch radikalische Polymerisation von additionspolymerisierbaren Monomeren der folgenden Formel (VI):

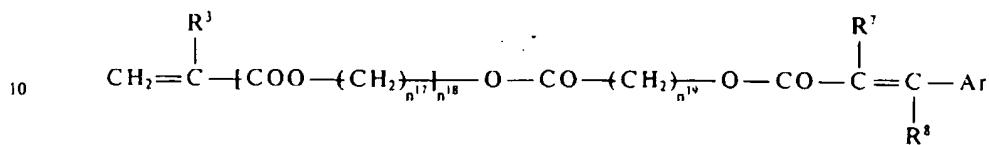
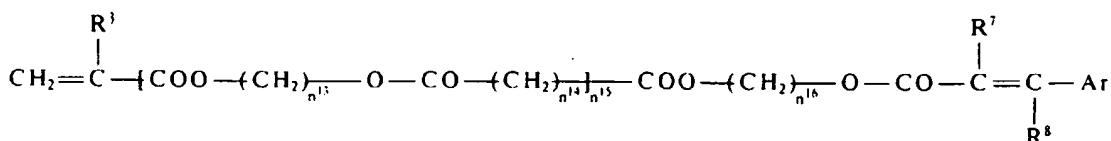


65 worin R³, R⁴ und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

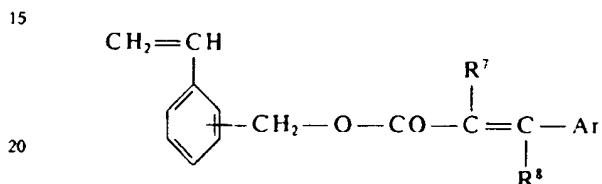
4. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die additionspoly-

merisierbaren Monomeren der Formel (VI) aus den folgenden Verbindungen ausgewählt werden:





und

worin $\text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$ und Ar die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

25 5. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe Y eine Polymergruppe ist, die erhalten wurden durch radikalische Polymerisation von Monomeren der Formel (VI) und additionspolymerisierbaren Monomeren, die von denjenigen der Formel (VI) verschieden sind, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Acrylaten, Methacrylaten, Acrylamiden, Methacrylamiden, Allylverbindungen, Vinyläthern, Vinylestern, Styrolen und Crotomaten.

30 6. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die additionspolymerisierbaren Monomeren, die von den Makromeren der Formel (V) verschieden sind, ausgewählt werden aus Monomeren mit einer Säuregruppe, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus $-\text{COOH}$, $-\text{OPO(OH)(OR}^{15}\text{)}$, $-\text{PO(OH)(OR}^{16}\text{)}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{CONHSO}_2\text{R}^{17}$, worin R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und R^{17} eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten.

35 7. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren mit der Säuregruppe ausgewählt werden aus den folgenden Verbindungen:

40

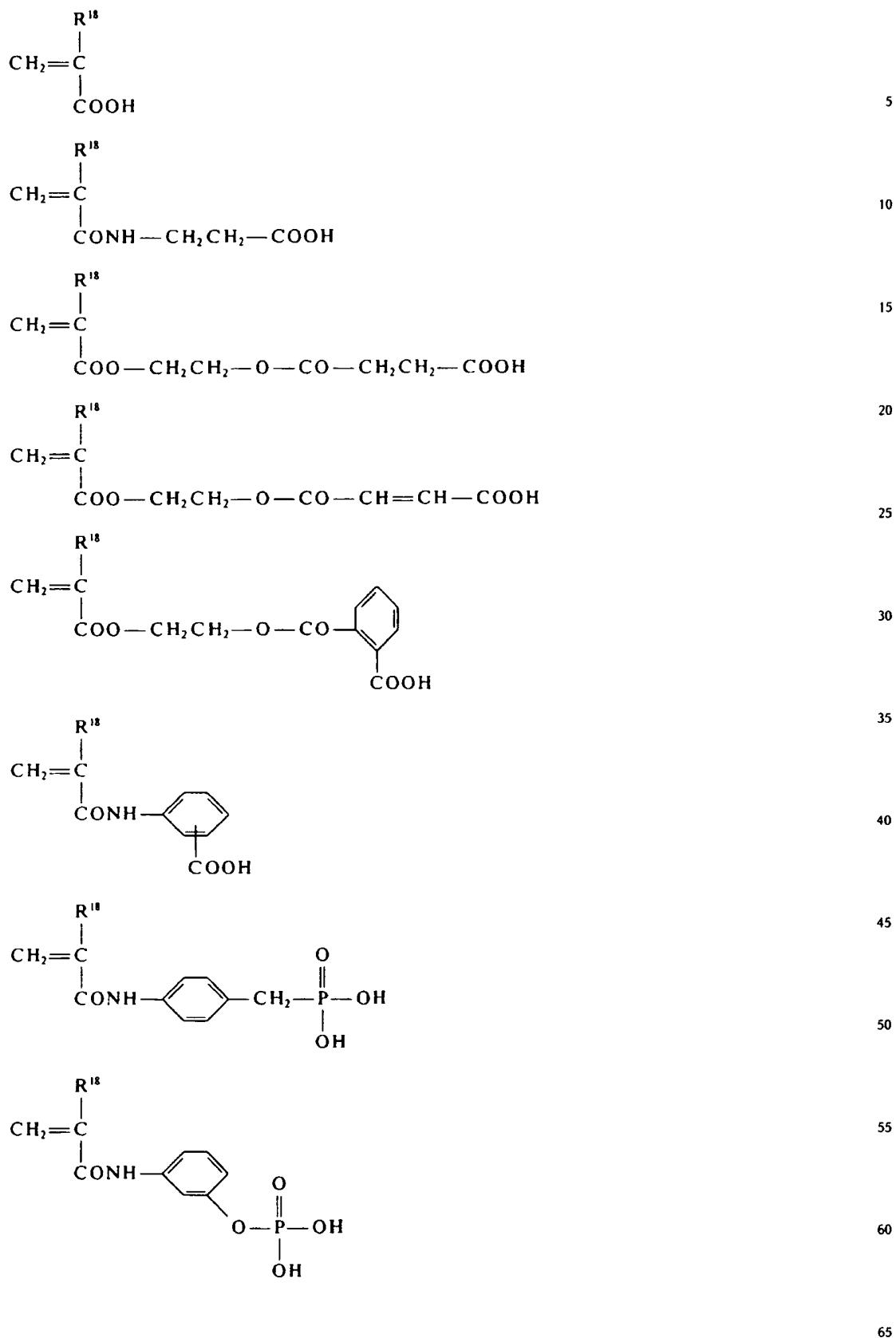
45

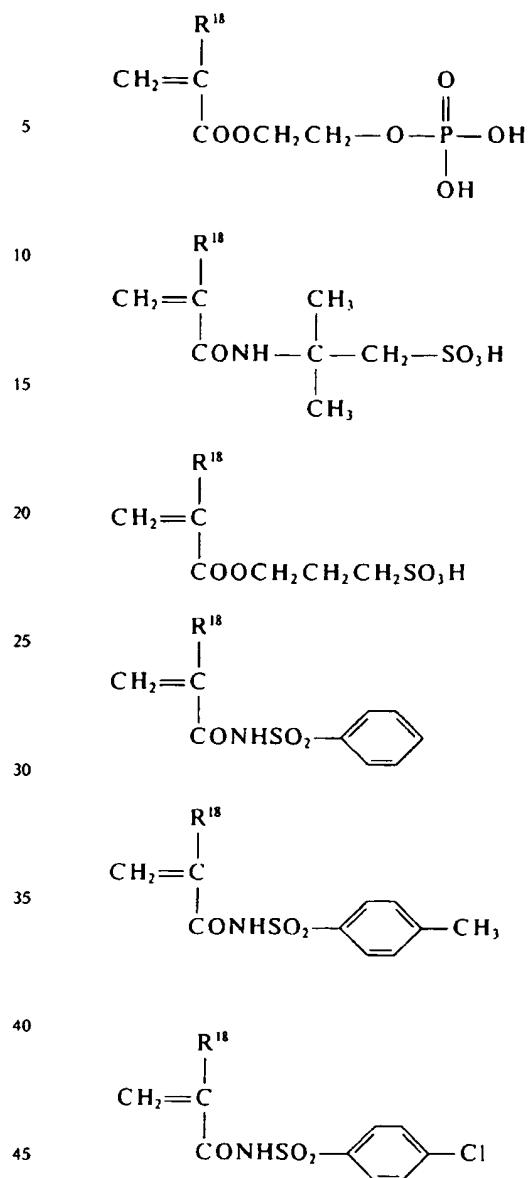
50

55

60

65





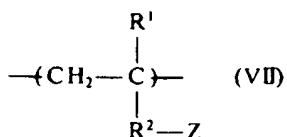
worin R^{18} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet.

8. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die additionspolymerisierbaren Monomeren außerdem umfassen eine oder mehr Arten von Monomeren, die von den Makromeren der Formel (V) und den Monomeren mit der Säuregruppe verschieden sind, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Acrylaten, Methacrylaten, Acrylamiden, Methacrylamiden, Acrylnitril, Methacrylnitril und den Verbindungen der Formel (VI), wie sie in Anspruch 3 definiert sind.

9. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die photovernetzbare Polymerverbindung ein durchschnittliches Molekulargewicht von 5000 bis 300 000, ein zahldendurchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 250 000 und eine Polydispersität von 1,1 bis 10 aufweist.

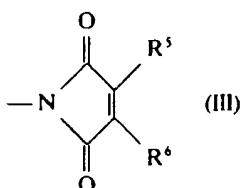
10. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Triplet-Sensibilisator mit einer maximalen Absorption bei einer Wellenlänge von nicht weniger als 300 nm in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

11. Lichtempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält eine photovernetzbare Polymerverbindung, in der die photovernetzbare Polymerverbindung aufweist Struktureinheiten der folgenden Formel (VII):

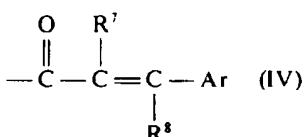


5

worin bedeuten:

 R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe; R^2 eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die besteht aus zwei oder mehr Arten von Atomen, die ausgewählt werden aus der Gruppe C, H, N, O und S; und Z eine funktionelle Gruppe der folgenden Formel (III) oder (IV):

15



20

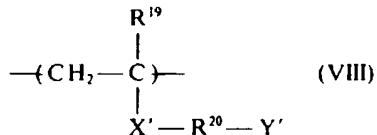
25

worin bedeuten

 R^5 und R^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder worin R^5 und R^6 miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines 5- oder 6gliedrigen cyclischen Ringes; R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; und

Ar eine gegebenenfalls substituierte aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; und

Struktureinheiten der folgenden Formel (VIII):



30

35

40

45

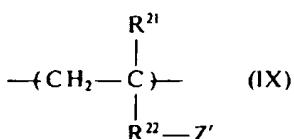
worin bedeuten:

 R^{19} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;

X' eine Einfachbindung, eine Esterbindung oder eine Amidbindung;

 R^{20} eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die besteht aus zwei oder mehr Arten von Atomen, die ausgewählt werden aus der Gruppe C, H, N, O und S;

Y' eine Polymergruppe mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von nicht weniger als 500, die Struktureinheiten der nachstehend angegebenen Formel (IX) in einer Menge von nicht weniger als 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Gruppe Y' aufweist:



55

60

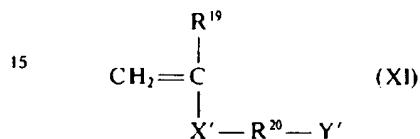
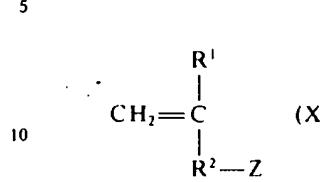
65

worin bedeuten:

 R^{21} ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe; R^{22} eine Einfachbindung oder eine divalente brückenbildende Gruppe, die besteht aus zwei oder mehr Arten von Atomen, die ausgewählt werden aus der Gruppe C, H, N, O und S; undZ' $-\text{COOH}$, $-\text{OPO(OH)(OR}^{15}\text{)}$, $-\text{PO(OH)(OR}^{16}\text{)}$, $-\text{SO}_2\text{H}$ oder $-\text{CONHSO}_2\text{R}^{17}$, worin R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und R^{17} eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 15

5 Kohlenstoffatomen bedeuten.

10 12. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die photovernetzbare Polymerverbindung erhalten wird durch radikalische Polymerisation von Monomeren der Formel (X) und von Makromeren der Formel (XI):



worin R^1 , R^2 , Z , R^{19} , R^{20} , X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 11 haben.

25 13. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren der Formel (X) ausgewählt werden aus den folgenden Verbindungen:

30

35

40

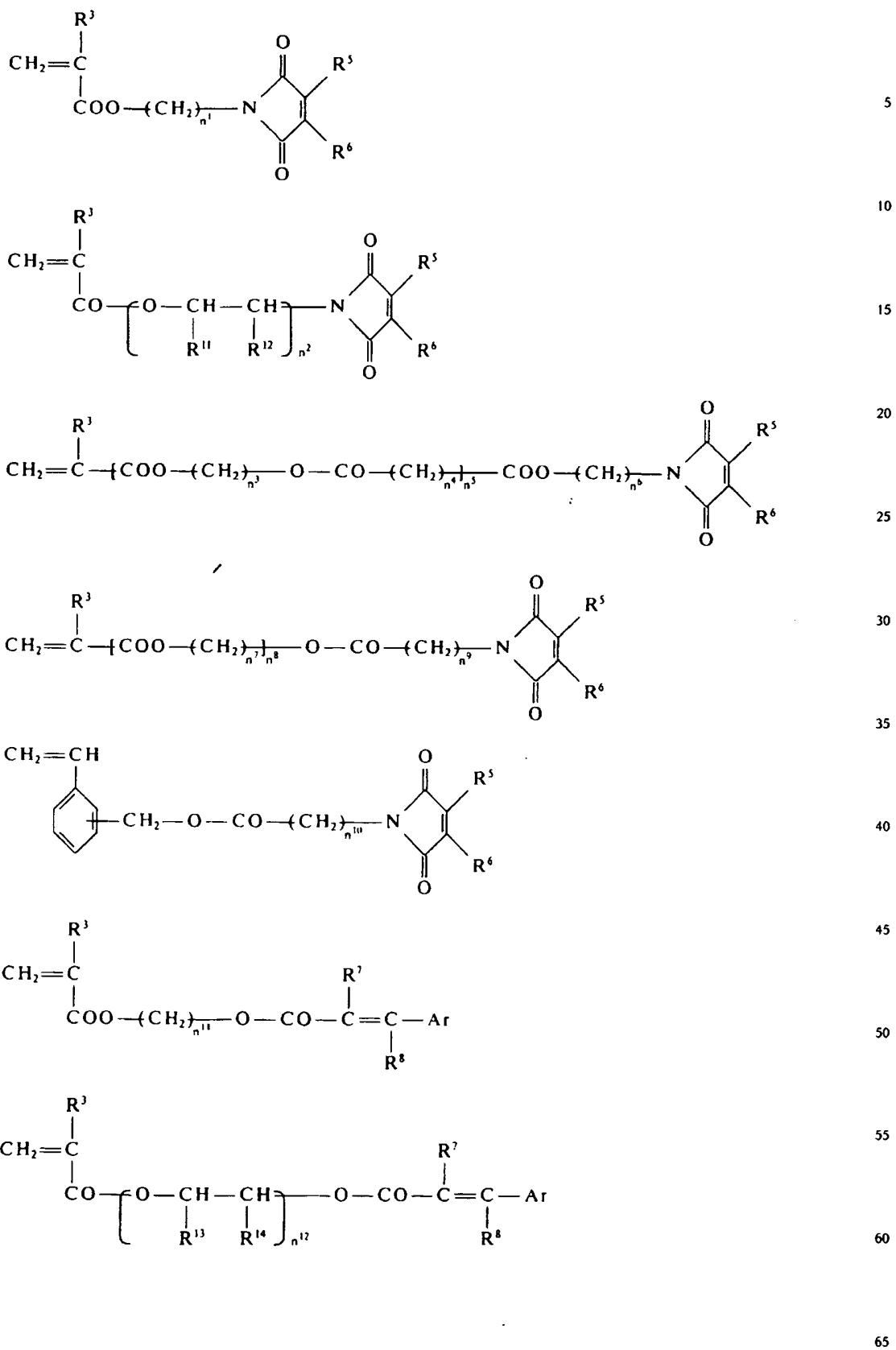
45

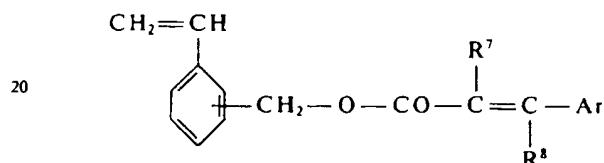
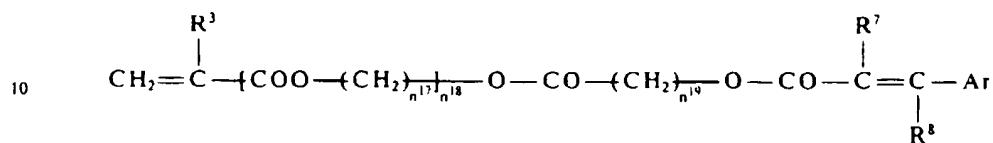
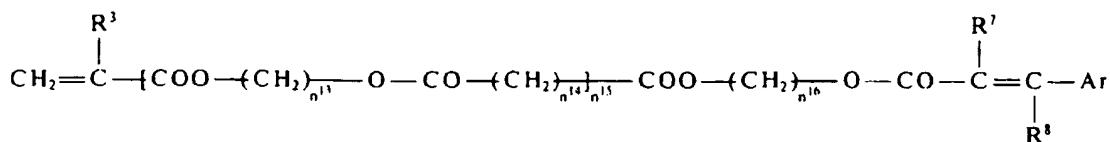
50

55

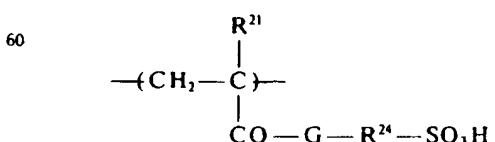
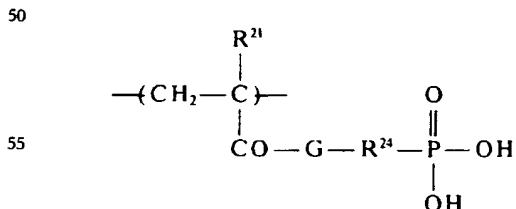
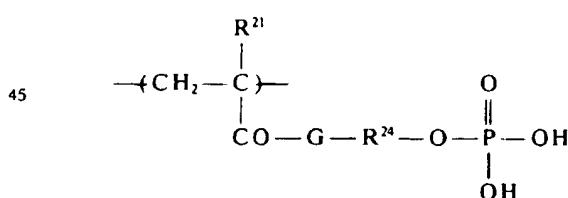
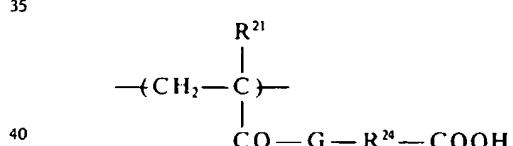
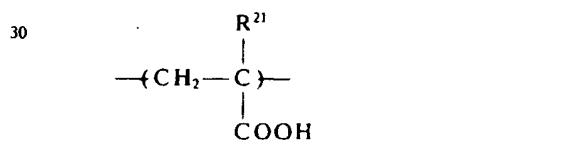
60

65



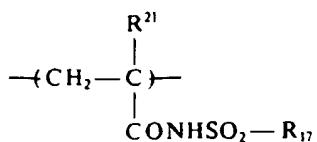


worin $\text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8$ und Ar die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
 14. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der Formel (IX) ausgewählt werden aus den folgenden Einheiten:



65

und



worin R^{21} und R^{17} die in Anspruch 11 angegebenen Bedeutungen haben, G für $-\text{O}-$ oder $-\text{NH}-$ und R^{24} für eine brückenbildende, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoff-
10 atomen stehen.

15. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktureinheiten der Formel (IX) ausgewählt werden aus den folgenden Einheiten:

15

20

25

30

35

40

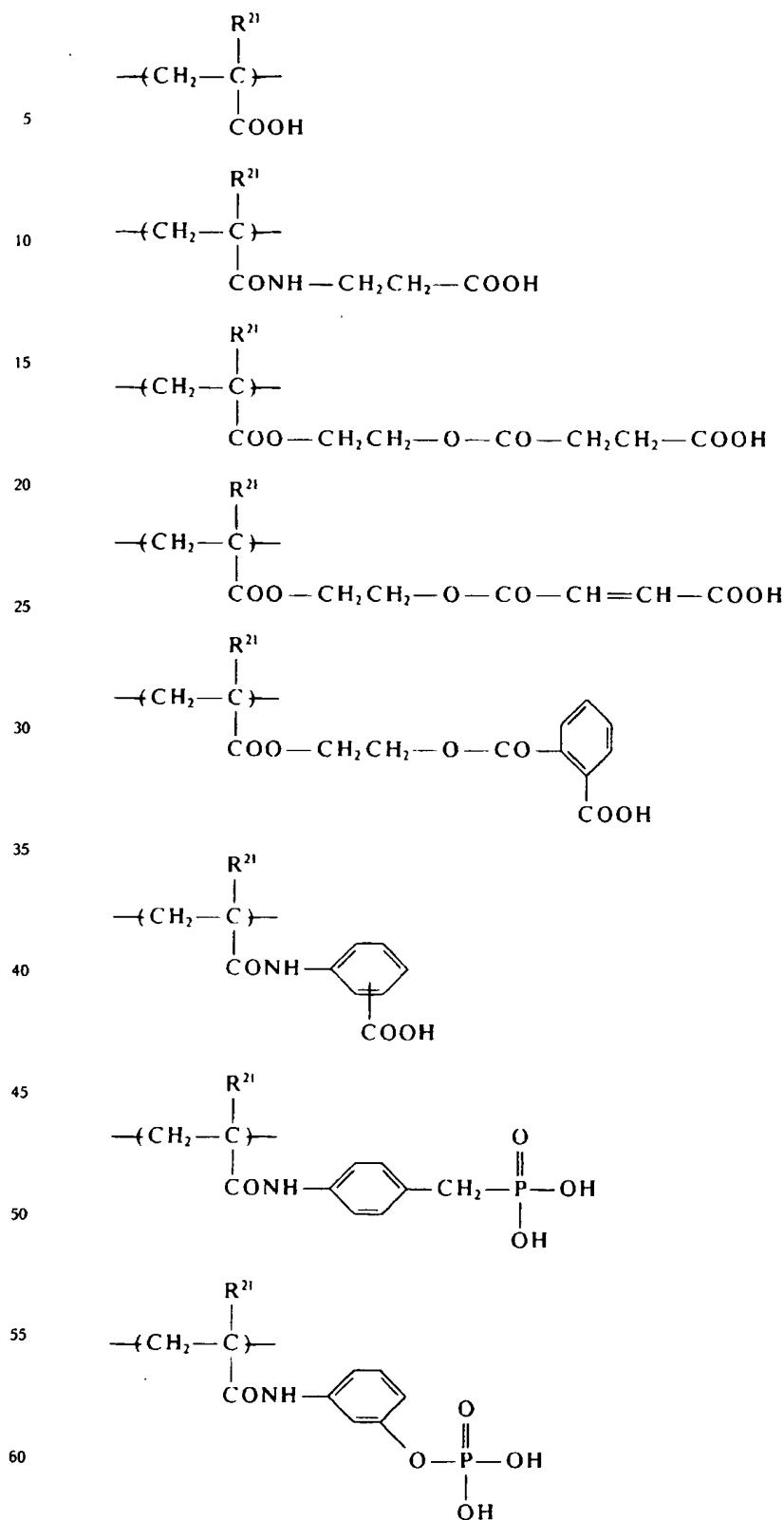
45

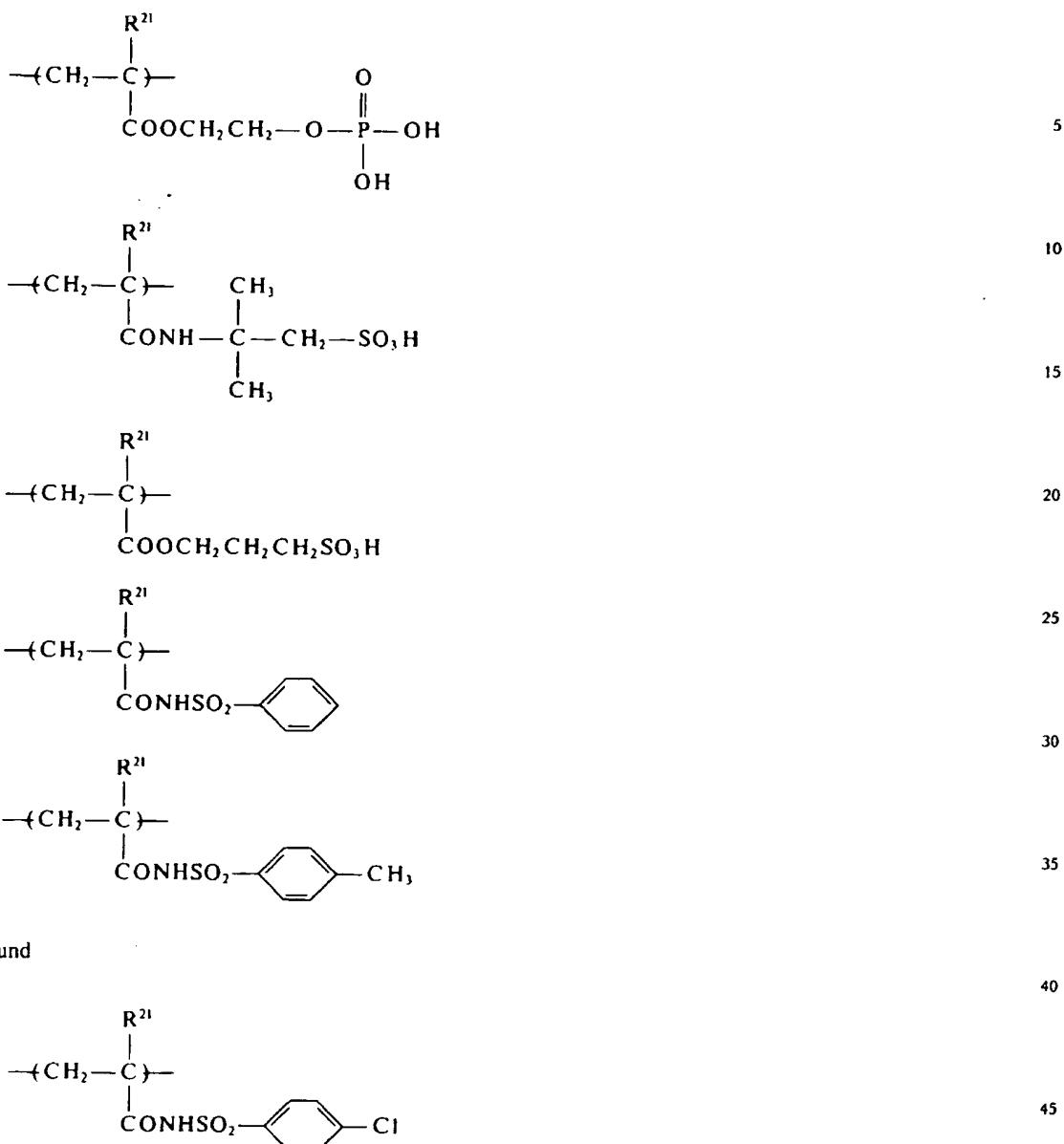
50

55

60

65





16. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe Y' Struktureinheiten aufweist, die verschieden sind von denjenigen der Formel (IX), die abgeleitet sind von Monomeren, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Allylverbindungen, Vinyläther, Vinyllester, Styrole und Crotonate. 50

17. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe Y' Struktureinheiten aufweist, die abgeleitet sind von Monomeren der Formel (X), wie sie in Anspruch 12 definiert sind. 55

18. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe Y' in der Formel (VIII) Struktureinheiten der Formel (IX) in einer Menge von 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gruppe Y', aufweist. 60

19. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die photovernetzbare Polymerverbindung Struktureinheiten aufweist, die verschieden sind von denjenigen, die abgeleitet sind von den Monomeren der Formeln (X) und (XI) und ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Acrylaten, Methacrylaten, Acrylamiden, Methacrylamiden, Acrylnitril und Methacrylnitril. 65

20. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die photovernetzbare Polymerverbindung ein durchschnittliches Molekulargewicht von 5000 bis 300 000, ein zahlen-durchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 250 000 und eine Polydispersität von 1,1 bis 10 hat. 65

– Leerseite –